

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2003-500412

(P2003-500412A)

(43) 公表日 平成15年1月7日(2003.1.7)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	FI	キーワード(参考)
C 07 F 15/00		C 07 F 15/00	A 4 G 0 6 9 D 4 H 0 0 6
B 01 J 31/24		B 01 J 31/24	Z 4 H 0 3 9
C 07 C 67/475		C 07 C 67/475	4 H 0 5 0
69/74		69/74	A 4 J 0 3 2
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 68 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-619810(P2000-619810)
 (86) (22) 出願日 平成12年5月22日(2000.5.22)
 (85) 翻訳文提出日 平成13年10月22日(2001.10.22)
 (86) 国際出願番号 PCT/US00/14048
 (87) 国際公開番号 WO00/071554
 (87) 国際公開日 平成12年11月30日(2000.11.30)
 (31) 優先権主張番号 60/135,493
 (32) 優先日 平成11年5月24日(1999.5.24)
 (33) 優先権主張国 米国(US)
 (31) 優先権主張番号 60/142,853
 (32) 優先日 平成11年7月7日(1999.7.7)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 カリフォルニア インスティテュート オブ テクノロジー
 CALIFORNIA INSTITUTE OF TECHNOLOGY
 アメリカ合衆国 91125 カリフォルニア州 バサデナ イースト カリフォルニア ブルバード 1200
 (72) 発明者 グラブス、ロバート エイチ.
 アメリカ合衆国 91030 カリフォルニア州 サウス バサディナ スプルース ストリート 1700
 (74) 代理人 弁理士 恩田 博宣 (外1名)

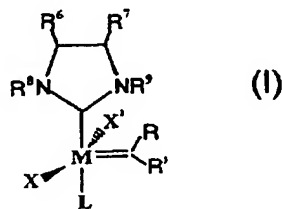
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 イミダゾリジンに基づく金属カルベンメタセシス触媒

(57) 【要約】

本発明は、イミダゾリジンに基づいた配位子を備えた新規なメタセシス触媒、並びにその製造方法、及び使用方法に関する。本発明の触媒は化学式(1)

【化43】



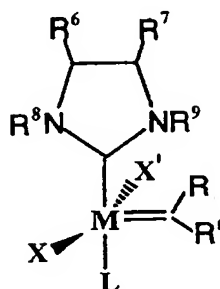
を有し、ここで、Mはルテニウム又はオスミウムであり、X及びX¹は、それぞれ独立してアニオン配位子であり、Lは、中性電子供与基であり、R、R¹、R²、R³、及びR⁴は、それぞれ独立して、水素、又はC₁~C₂₀アルキル、C₂~C₂₀アルケニル、C₂~C₂₀アルキニル、アリール、C₁~C₂₀カルボキシレート、C₁~C₂₀アルコキシ、C₂~C₂₀アルケニルオキシ、C₂~C₁₀アルキニルオキシ、アリールオキシ、C₂~C₂₀アル

コキシカルボニル、C₁~C₂₀アルキルチオール、アリールチオール、C₁~C₂₀アルキルスルホニル、及びC₁~C₂₀アルキルスルフィニルからなるグループから選択された置換基であり、該置換基は、C₁~C₁₀アルキル、C₁~C₁₀アルコキシ、アリール、及びヒドロキシ、チオール、チオエーテル、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、ニトロ、カルボン酸、ジスルフィド、カーボネート、イソシアネート、カルボジイミド、カルボアルコキシ、カーバメート、及びハロゲンから選択される官能基からなるグループから選択される1つ以上の部分により随意に置換されている。公知のルテニウム、又はオスミウム触媒に対するイミダゾリジン配位子の含有は、これらの錯体の特性を劇的に改善することが判明した。本発明の触媒は、公知のルテニウム錯体に対する官能基耐性を維持しながら、従来のタングステンや、モリブデンの系に比較して優れた、改良されたメタセシス活性を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】

【化1】



の化学式を有する化合物において、

Mはルテニウム又はオスミウムであり、

X及びX¹は、それぞれ独立してアニオン配位子であり、

Lは、中性電子供与基であり、

R、R¹、R⁶、R⁷、R⁸、及びR⁹は、それぞれ独立して、水素、又はC₁～C₂₀アルキル、C₂～C₂₀アルケニル、C₂～C₂₀アルキニル、アリール、C₁～C₂₀カルボキシレート、C₁～C₂₀アルコキシ、C₂～C₂₀アルケニルオキシ、C₂～C₂₀アルキニルオキシ、アリールオキシ、C₂～C₂₀アルコキシカルボニル、C₁～C₂₀アルキルチオール、アリールチオール、C₁～C₂₀アルキルスルホニル、及びC₁～C₂₀アルキルスルフィニルからなるグループから選択された置換基であり、該置換基は、C₁～C₁₀アルキル、C₁～C₁₀アルコキシ、アリール、及びヒドロキシル、チオール、チオエーテル、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、ニトロ、カルボン酸、ジスルフィド、カーボネート、イソシアネート、カルボジイミド、カルボアルコキシ、カーバメート、及びハロゲンから選択される官能基からなるグループから選択される1つ以上の部分により随意に置換されている化合物。

【請求項2】 Mはルテニウムであり、

L及びL¹は、それぞれ独立して、ホスフィン、スルホン化ホスフィン、亜リン酸塩、ホスフィナイト、ホスホナイト、アルシン、スチビン、エーテル、アミン、アミド、イミン、スルホキシド、カルボキシル、ニトロシル、ピリジン、及

びチオエーテルからなるグループから選択され、

X及びX¹は、それぞれ独立して、水素、ハライド、又はC₁～C₂₀アルキル、アリール、C₁～C₂₀アルコキシド、アリールオキシド、C₃～C₂₀アルキルジケトネート、アリールジケトネート、C₁～C₂₀カルボキシレート、アリールスルホネート、C₁～C₂₀アルキルスルホネート、C₁～C₂₀アルキルチオール、アリールチオール、C₁～C₂₀アルキルスルホニル、及びC₁～C₂₀アルキルスルフィニルからなるグループから選択された置換基であり、該置換基は、C₁～C₁₀アルキル、C₁～C₁₀アルコキシ、アリール、及びハライドからなるグループから選択される1つ以上の部分により随意に置換されている請求項1に記載の化合物。

【請求項3】 Mはルテニウムであり、

X及びX¹は、それぞれ独立して、ハライド、CF₃CO₂、CH₃CO₂、CFH₂CO₂、(CH₃)₃CO、(CF₃)₂(CH₃)CO、(CF₃)(CH₃)₂CO、PhO、MeO、EtO、トシレート、メシレート、及びトリフルオロメタンスルホネートからなるグループから選択され、

Lは化学式PR³R⁴R⁵のホスフィンであり、R³、R⁴及びR⁵がそれぞれ独立してアリール、C₁～C₁₀アルキル、又はシクロアルキルであり、

Rは水素であり、

R¹は、フェニル又はビニルであり、C₁～C₅アルキル、C₁～C₅アルコキシ、フェニル、及びヒドロキシル、チオール、チオエーテル、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、ニトロ、カルボン酸、ジスルフィド、カーボネート、イソシアネート、カルボジイミド、カルボアルコキシ、カーバメート、及びハロゲンからなるグループから選択される官能基からなるグループから選択される1つ以上の部分により随意に置換される請求項1に記載の化合物。

【請求項4】 X及びX¹はそれぞれクロライドであり、

Lは、-P(シクロヘキシル)₃、-P(シクロペンチル)₃、-P(イソプロピル)₃、及び-P(フェニル)₃からなるグループから選択され、

R¹はフェニル、又は-C=C(CH₃)₂である請求項3に記載の化合物。

【請求項5】 R^6 及び R^7 は、シクロアルキル、又はアリールを一体となつて形成する請求項4に記載の化合物。

【請求項6】 R^6 及び R^7 は、シクロペンチル、又はシクロヘキシルの部分を一體となつて形成する請求項4に記載の化合物。

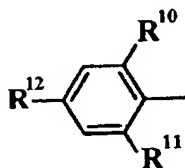
【請求項7】 R^6 及び R^7 は、同一であり、水素、又はフェニルである請求項4に記載の化合物。

【請求項8】 R^8 及び R^9 は、それぞれ独立して置換されているか、置換されていないアリールである請求項4に記載の化合物。

【請求項9】 R^8 及び R^9 は、同一であり、フェニルである請求項4に記載の化合物。

【請求項10】 R^8 及び R^9 は、それぞれ独立して

【化2】



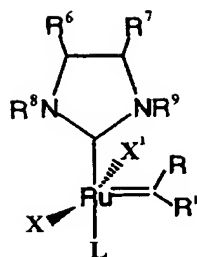
の化学式を有し、

ここで、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} は、それぞれ独立して、水素、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ、アリール、又は、ヒドロキシル、チオール、チオエーテル、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、ニトロ、カルボン酸、ジスルフィド、カーボネート、イソシアネート、カルボジイミド、カルボアルコキシ、カーバメート、及びハロゲンからなるグループから選択される官能基である請求項4に記載の化合物。

【請求項11】 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} は、それぞれ独立して、水素、メチル、又はイソプロピルである請求項10に記載の化合物。

【請求項12】

【化3】



の化学式を有する化合物において、

X及びX¹は、それぞれクロライドであり、

Lは、-P（シクロヘキシル）₃、-P（シクロペンチル）₃、-P（イソプロピル）₃、及び-P（フェニル）₃からなるグループから選択され、

Rは水素であり、

R¹は、フェニル又はビニルであり、C₁～C₅アルキル、C₁～C₅アルコキシ、フェニル、及びヒドロキシル、チオール、チオエーテル、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、ニトロ、カルボン酸、ジスルフィド、カーボネート、イソシアネート、カルボジイミド、カルボアルコキシ、カーバメート、及びハロゲンからなるグループから選択される官能基からなるグループから選択される1つ以上の部分により随意に置換され、

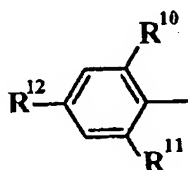
R⁶及びR⁷は、それぞれ独立して、水素、フェニルであり、或いは、C₁～C₁₀アルキル、C₁～C₁₀アルコキシ、アリール、及びヒドロキシル、チオール、チオエーテル、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、ニトロ、カルボン酸、ジスルフィド、カーボネート、イソシアネート、カルボジイミド、カルボアルコキシ、カーバメート、及びハロゲンからなるグループから選択される官能基からなるグループから選択される1つ以上の部分により随意に置換された、シクロアルキル、又はアリールを一体となって形成し、

R⁸及びR⁹は、それぞれ独立して、C₁～C₅アルキル、C₁～C₅アルコキシ、アリール、及びヒドロキシル、チオール、チオエーテル、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、ニトロ、カルボン酸、ジスルフィド、カーボネート、イソシアネート、カルボジイミド、カルボアルコキシ、カーバメート、及びハロゲンからなるグループから選択される官能基により随意に

置換された $C_1 \sim C_{10}$ アルキル又はアリールである化合物。

【請求項13】 R^8 及び R^9 は、それぞれ独立して、 $C_1 \sim C_5$ アルキル、 $C_1 \sim C_5$ アルコキシ、又はハロゲンにより随意に置換されたシクロアルキル、又はフェニルである請求項12に記載の化合物。

【請求項14】 R^8 及び R^9 は、それぞれ独立して、
【化4】



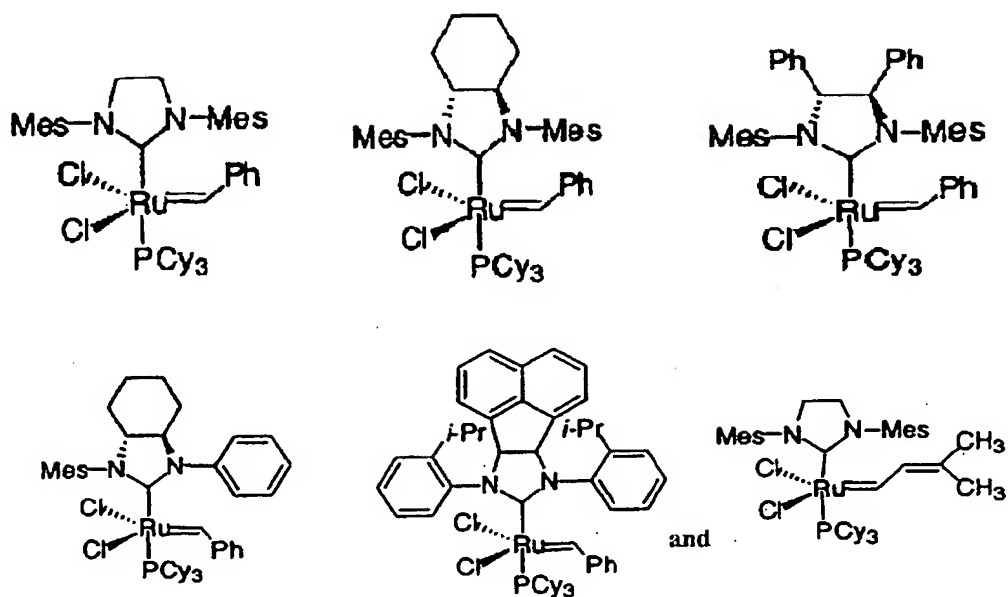
の化学式を有し、

ここで、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} は、それぞれ独立して、水素、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ、アリール、又は、ヒドロキシル、チオール、チオエーテル、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、ニトロ、カルボン酸、ジスルフィド、カーボネート、イソシアネート、カルボジイミド、カルボアルコキシ、カーバメート、及びハロゲンから選択される官能基である請求項12に記載の化合物。

【請求項15】 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} は、同一であり、それぞれメチルである請求項14に記載の化合物。

【請求項16】

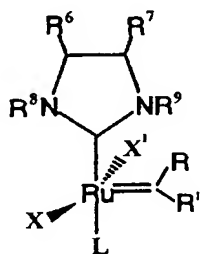
【化5】



からなるグループから選択される請求項12に記載の化合物。

【請求項17】

【化6】



の化学式を有する化合物において、

X及びX¹は、それぞれクロライドであり、

Lは、-P(シクロヘキシル)₃、-P(シクロペンチル)₃、-P(イソプロピル)₃、及び-P(フェニル)₃からなるグループから選択され、

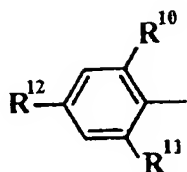
Rは水素であり、

R¹はフェニル、又は-C=C(CH₃)₂であり、

R⁶及びR⁷は、それぞれ独立して、水素、又はフェニルであるか、或いは一体となってシクロペンチル、又はシクロヘキシルを形成し、

R^8 及び R^9 は、それぞれ独立して、

【化7】

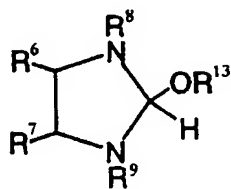


の化学式を有し、

ここで、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} は、それぞれ独立して、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ヒドロキシル、及びハロゲンである化合物。

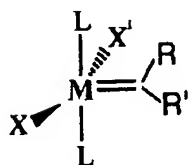
【請求項18】

【化8】



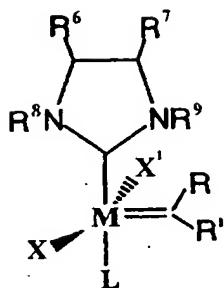
を、

【化9】



と接触させることを含む、

【化10】



の化学式を有する化合物の製造方法において、

Mはルテニウム又はオスミウムであり、

X及びX¹は、それぞれ独立してアニオン配位子であり、

Lは、中性電子供与基であり、

R、R¹、R⁶、R⁷、R⁸、及びR⁹は、それぞれ独立して、水素、又はC₁～C₂₀アルキル、C₂～C₂₀アルケニル、C₂～C₂₀アルキニル、アリール、C₁～C₂₀カルボキシレート、C₁～C₂₀アルコキシ、C₂～C₂₀アルケニルオキシ、C₂～C₂₀アルキニルオキシ、アリールオキシ、C₂～C₂₀アルコキシカルボニル、C₁～C₂₀アルキルチオール、アリールチオール、C₁～C₂₀アルキルスルホニル、及びC₁～C₂₀アルキルスルフィニルからなるグループから選択された置換基であり、該置換基は、C₁～C₁₀アルキル、C₁～C₁₀アルコキシ、アリール、及びヒドロキシル、チオール、チオエーテル、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、ニトロ、カルボン酸、ジスルフィド、カーボネート、イソシアネート、カルボジイミド、カルボアルコキシ、カーバメート、及びハロゲンから選択される官能基からなるグループから選択される1つ以上の部分により随意に置換され、

R¹³は、C₁～C₁₀アルキル、又はアリールである製造方法。

【請求項19】 Mはルテニウムであり、

X及びX¹はそれぞれクロライドであり、

Lは、-P(シクロヘキシル)₃、-P(シクロペンチル)₃、-P(イソプロピル)₃、及び-P(フェニル)₃からなるグループから選択され、

Rは水素であり、

R¹はフェニル、又は-C=C(CH₃)₂であり、

R^6 及び R^7 は、それぞれ独立して、水素、又はフェニルであるか、或いは一体となってシクロペンチル、又はシクロヘキシルを形成し、

R^8 及び R^9 は、それぞれ独立して、置換されているか、置換されていないアリールである請求項 18 に記載の方法。

【請求項 20】 R^{13} が t-ブチルである請求項 19 に記載の方法。

【請求項 21】 M はルテニウムであり、

X 及び X^1 はそれぞれクロライドであり、

L は、 $-P$ (シクロヘキシル)₃、 $-P$ (シクロペンチル)₃、 $-P$ (イソプロピル)₃、及び $-P$ (フェニル)₃ からなるグループから選択され、

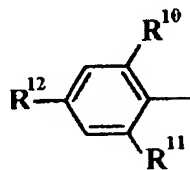
R は水素であり、

R^1 はフェニル、又は $-C=C(CH_3)_2$ であり、

R^6 及び R^7 は、一体となってシクロアルキル基を形成し、

R^8 及び R^9 は、同一であり、それぞれ

【化 11】

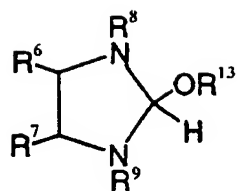


の化学式を有し、

ここで、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} は、それぞれ独立して、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ヒドロキシル、及びハロゲンである請求項 18 に記載の方法。

【請求項 22】

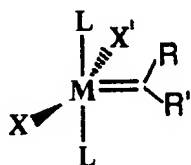
【化 12】



が光学活性である請求項21に記載の方法。

【請求項23】

【化13】



の化学式を有する化合物をイミダゾリジンと接触させることにより該イミダゾリジンがL配位子のうちの1つを交換することを含むメタセシス触媒の製造方法において、

Mはルテニウム又はオスミウムであり、

X及びX¹は、それぞれ独立してアニオン配位子であり、

Lは、中性電子供与基であり、

R及びR¹は、それぞれ独立して、水素、又はC₁～C₂₀アルキル、C₂～C₂₀アルケニル、C₂～C₂₀アルキニル、アリール、C₁～C₂₀カルボキシレート、C₁～C₂₀アルコキシ、C₂～C₂₀アルケニルオキシ、C₂～C₂₀アルキニルオキシ、アリールオキシ、C₂～C₂₀アルコキシカルボニル、C₁～C₂₀アルキルチオール、アリールチオール、C₁～C₂₀アルキルスルホニル、及びC₁～C₂₀アルキルスルフィニルからなるグループから選択された置換基であり、該置換基は、C₁～C₁₀アルキル、C₁～C₁₀アルコキシ、アリール、及びヒドロキシル、チオール、チオエーテル、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、ニトロ、カルボン酸、ジスルフィド、カーボネート、イソシアネート、カルボジイミド、カルポアルコキシ、カーバメート、及びハロゲンから選択される官能基からなるグループから選択される1つ以上の部分により随意に置換さ

れている製造方法。

【請求項24】 第2ジアミンをテトラフルオロホウ酸アンモニウムと接触させてイミダゾリウム塩を形成し、

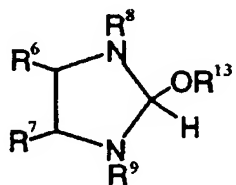
前記イミダゾリウム塩をアルキルオキシドと接触させてイミダゾリジンを形成することにより、前記イミダゾリジンが形成される請求項23に記載の方法。

【請求項25】 ジケトンを実アミンと接触させてジイミンを形成し、該ジイミンを水素化することにより第2ジアミンを形成することにより、前記第2ジアミンが形成される請求項24に記載の方法。

【請求項26】 前記アルキルオキシドが α -ブトキシドである請求項24に記載の方法。

【請求項27】 前記イミダゾリジンは、

【化14】



の化学式を有し、

ここで、 R^6 、 R^7 、 R^8 、及び R^9 は、それぞれ独立して、水素、又は $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルキニル、アリール、 $C_1 \sim C_{20}$ カルボキシレート、 $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニルオキシ、 $C_2 \sim C_{20}$ アルキニルオキシ、アリールオキシ、 $C_2 \sim C_{20}$ アルコキシカルボニル、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルチオール、アリールチオール、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルスルホニル、及び $C_1 \sim C_{20}$ アルキルスルフィニルからなるグループから選択された置換基であり、該置換基は、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ、アリール、及びヒドロキシル、チオール、チオエーテル、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、ニトロ、カルボン酸、ジスルフィド、カーボネート、イソシアネート、カルボジイミド、カルボアルコキシ、カーバメート、及びハロゲンから選択される官能基からなるグループから選択される1つ以上の部

分により随意に置換され、

R^{13} は、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、又はアリールである請求項24に記載の方法。

【請求項28】 Mはルテニウムであり、

X及び X^1 は、それぞれクロライドであり、

Lは、 $-P$ （シクロヘキシル）₃、 $-P$ （シクロペンチル）₃、 $-P$ （イソプロピル）₃、及び $-P$ （フェニル）₃からなるグループから選択され、

Rは水素であり、

R^1 は、フェニル又はビニルであり、 $C_1 \sim C_5$ アルキル、 $C_1 \sim C_5$ アルコキシ、フェニル、及びヒドロキシル、チオール、チオエーテル、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、ニトロ、カルボン酸、ジスルフィド、カーボネート、イソシアネート、カルボジイミド、カルボアルコキシ、カーバメート、及びハロゲンからなるグループから選択される官能基からなるグループから選択される1つ以上の部分により随意に置換されている請求項27に記載の方法。

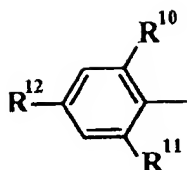
【請求項29】 R^1 はフェニル、又は $-C=C(CH_3)_2$ であり、 R^{13} は t -ブトキシドである請求項28に記載の方法。

【請求項30】 R^6 及び R^7 は、それぞれ独立して、水素、フェニルであり、或いは、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ、アリール、及びヒドロキシル、チオール、チオエーテル、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、ニトロ、カルボン酸、ジスルフィド、カーボネート、イソシアネート、カルボジイミド、カルボアルコキシ、カーバメート、及びハロゲンからなるグループから選択される官能基からなるグループから選択される1つ以上の部分により随意に置換される、シクロアルキル、又はアリールを一体となって形成し、

R^8 及び R^9 は、それぞれ独立して、置換されているアリール、又は置換されていないアリールのいずれか一方である請求項28に記載の方法。

【請求項31】 R^8 及び R^9 は、それぞれ独立して、

【化15】

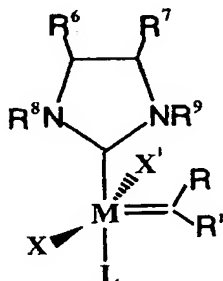


の化学式を有し、

ここで、R¹⁰、R¹¹及びR¹²は、それぞれ独立して、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ヒドロキシル、及びハロゲンである請求項30に記載の方法。

【請求項32】 オレフィンを、

【化16】



の化学式を有する化合物と接触させることを含む、メタセシス反応の実行方法において、

Mはルテニウム又はオスミウムであり、

X及びX¹は、それぞれ独立してアニオン配位子であり、

Lは、中性電子供与基であり、

R、R¹、R⁶、R⁷、R⁸、及びR⁹は、それぞれ独立して、水素、又はC₁～C₂₀アルキル、C₂～C₂₀アルケニル、C₂～C₂₀アルキニル、アリール、C₁～C₂₀カルボキシレート、C₁～C₂₀アルコキシ、C₂～C₂₀アルケニルオキシ、C₂～C₂₀アルキニルオキシ、アリールオキシ、C₂～C₂₀アルコキシカルボニル、C₁～C₂₀アルキルチオール、アリールチオール、C₁～C₂₀アルキルスルホニル、及びC₁～C₂₀アルキルスルフィニルからなるグループから選択された置換基であり、該置換基は、C₁～C₁₀アルキル、C₁～C₁₀アルコキシ、アリール、及び

ヒドロキシル、チオール、チオエーテル、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、ニトロ、カルボン酸、ジスルフィド、カーボネート、イソシアネート、カルボジイミド、カルボアルコキシ、カーバメート、及びハロゲンから選択される官能基からなるグループから選択される1つ以上の部分により随意に置換されている方法。

【請求項33】 Mはルテニウムであり、

X及びX¹は、それぞれクロライドであり、

Lは、-P(シクロヘキシル)₃、-P(シクロペンチル)₃、-P(イソプロピル)₃、及び-P(フェニル)₃からなるグループから選択され、

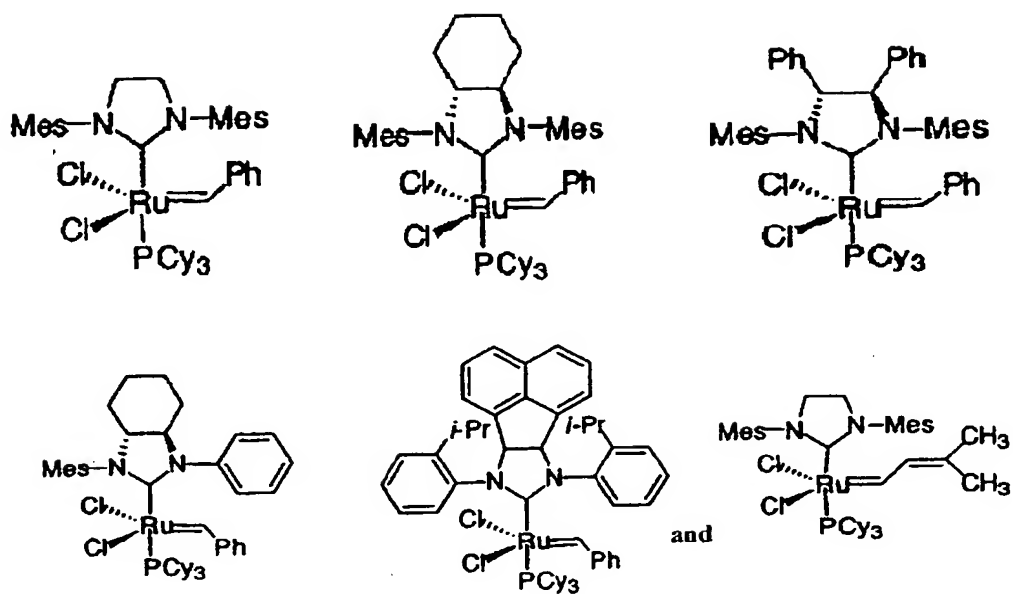
Rは水素であり、

R¹は、フェニル又はビニルであり、C₁~C₅アルキル、C₁~C₅アルコキシ、フェニル、及びヒドロキシル、チオール、チオエーテル、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、ニトロ、カルボン酸、ジスルフィド、カーボネート、イソシアネート、カルボジイミド、カルボアルコキシ、カーバメート、及びハロゲンからなるグループから選択される官能基からなるグループから選択される1つ以上の部分により随意に置換され、

R⁶及びR⁷は、それぞれ独立して、水素、フェニルであり、或いは、C₁~C₁₀アルキル、C₁~C₁₀アルコキシ、アリール、及びヒドロキシル、チオール、チオエーテル、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、ニトロ、カルボン酸、ジスルフィド、カーボネート、イソシアネート、カルボジイミド、カルボアルコキシ、カーバメート、及びハロゲンからなるグループから選択される官能基からなるグループから選択される1つ以上の部分により随意に置換される、シクロアルキル、又はアリールを一体となって形成し、

R⁸及びR⁹は、それぞれ独立して、C₁~C₅アルキル、C₁~C₅アルコキシ、アリール、及びヒドロキシル、チオール、チオエーテル、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、ニトロ、カルボン酸、ジスルフィド、カーボネート、イソシアネート、カルボジイミド、カルボアルコキシ、カーバメート、及びハロゲンからなるグループから選択される官能基により随意に置換されたC₁~C₁₀アルキル又はアリールである請求項32に記載の方法。

【請求項34】 前記化合物は、
【化17】



からなるグループから選択される請求項32に記載の方法。

【請求項35】 前記オレフィンは環状オレフィンである請求項33に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

米国政府は、国立衛生研究所によって与えられた付与番号第GM31332号に従い、本発明について明確な権利を有する。

【0002】

(背景)

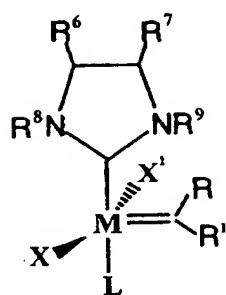
メタセシス触媒は、例えば、全て本明細書において援用される、米国特許第5,312,940号、第5,342,909号、第5,728,917号、第5,750,815号、第5,710,298号、及び第5,831,108号、並びに国際特許出願公開第WO97/20865号、及び第WO97/29135号において、以前に記載されている。これらの文献は、いくつかの有利な特性を有する、明確な単一成分の、ルテニウム又はオスミウム触媒について記載している。例えば、これらの触媒は様々な官能基に対して耐性を有し、以前に公知のメタセシス触媒よりも一般的に活性である。予測していなかった驚くべき結果において、これらの金属カルベン錯体中にイミダゾリジン配位子を含有させることが、これらの触媒の既に有利な特性を劇的に改善することが分かった。例えば、本発明のイミダゾリジンに基づく触媒は、閉環メタセシス（「RCM」）反応のみならず、クロスメタセシス（「CM」）反応、非環状オレフィンの反応、及び開環メタセシス重合（「ROMP」）反応を含む、他のメタセシス反応においても、増強された活性、及び選択性を示す。

【0003】

(要約)

本発明は、イミダゾリジンに基づいた配位子を有する新しいメタセシス触媒、並びにその製造方法及び使用方法に関する。本発明の触媒は、一般式

【化18】



を有する。

【0004】

ここで、Mは、ルテニウム又はオスミウムである。

X及びX¹は、それぞれ独立してアニオン配位子である。

Lは、中性電子供与配位子である。

R、R¹、R⁶、R⁷、R⁸、及びR⁹は、それぞれ独立して、水素、又はC₁～C₂₀アルキル、C₂～C₂₀アルケニル、C₂～C₂₀アルキニル、アリール、C₁～C₂₀カルボキシレート、C₁～C₂₀アルコキシ、C₂～C₂₀アルケニルオキシ、C₂～C₂₀アルキニルオキシ、アリールオキシ、C₂～C₂₀アルコキシカルボニル、C₁～C₂₀アルキルチオール、アリールチオール、C₁～C₂₀アルキルスルホニル、及びC₁～C₂₀アルキルスルフィニルからなるグループから選択された置換基である。随意に、R、R¹、R⁶、R⁷、R⁸、及びR⁹置換基のそれぞれは、C₁～C₁₀アルキル、C₁～C₁₀アルコキシ、及びアリールからなるグループから選択された1つ以上の部分により置換されていてよく、さらにこれが、ハロゲン、C₁～C₅アルキル、C₁～C₅アルコキシ、及びフェニルから選択された1つ以上の基によりさらに置換されていてよい。さらに、触媒配位子のうちのいずれもさらに1つ以上の官能基を含んでいてもよい。適切な官能基の例には、ヒドロキシル、チオール、チオエーテル、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、ニトロ、カルボン酸、ジスルフィド、カーボネート、イソシアネート、カルボジイミド、カルボアルコキシ、カーバメート、及びハロゲンが含まれるが、これらに限定されない。公知のルテニウム、又はオスミウム触媒に対してイミダゾリジン配位子を含有させることは、これらの錯体の特性を劇的に改善することが判明した。イミダゾリジン配位子は、4, 5-ジヒドロイミ

ダゾール-2-イリデン配位子とも呼ばれる。イミダゾリジンに基づく錯体が非常に活性であるため、必要とされる触媒の量は著しく減少される。

【0005】

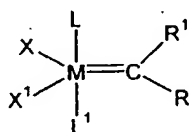
(好適な実施形態の詳細な説明)

本発明は、オレフィンメタセシス反応で使用されるルテニウム及びオスミウムカルベン触媒一般に関する。より詳細には、本発明は、イミダゾリジンに基づくルテニウム及びオスミウムカルベン触媒、並びにその作製方法及び使用方法に関する。「触媒」、及び「錯体」の文言は、本明細書中において交換可能に使用される。

【0006】

未修飾のルテニウム、及びオスミウムカルベン錯体は、全てが本明細書に援用される米国特許第5,312,940号、第5,342,909号、5,728,917号、5,750,815号、及び第5,710,298号に記載されている。これらの特許に開示されているルテニウム及びオスミウムカルベン錯体は全て、形式的に+2の酸化状態にあり、電子数16を有し、5配位の金属中心を有する。これらの触媒は一般式

【化19】



を有する。

【0007】

ここで、Mは、ルテニウム、又はオスミウムである。

X及びX¹は、それぞれ独立して任意のアニオン性配位子である。

L及びL¹は、それぞれ独立して任意の中性電子供与配位子である。

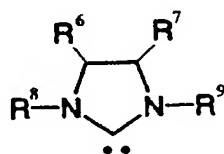
R及びR¹は、それぞれ独立して、水素、又は、C₁～C₂₀アルキル、C₂～C₂₀アルケニル、C₂～C₂₀アルキニル、アリール、C₁～C₂₀カルボキシレート、C₁～C₂₀アルコキシ、C₂～C₂₀アルケニルオキシ、C₂～C₂₀アルキニルオキシ

シ、アリールオキシ、 $C_2 \sim C_{20}$ アルコシカルボニル、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルチオール、アリールチオール、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルスルホニル、及び $C_1 \sim C_{20}$ アルキルスルフィニルからなるグループから選択された置換基である。R、又は R^1 置換基のそれぞれは、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ及びアリールからなるグループから選択される1つ以上の部分により随意に置換され、これがそれぞれさらに、ハロゲン、 $C_1 \sim C_5$ アルキル、 $C_1 \sim C_5$ アルコキシ、及びフェニルから選択される1つ以上の基によりさらに置換されていてもよい。さらに、任意の触媒配位子は、さらに1つ以上の官能基を有していてもよい。適切な官能基の例には、ヒドロキシル、チオール、チオエーテル、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、ニトロ、カルボン酸、ジスルフィド、カーボネート、イソシアネート、カルボジイミド、カルボアルコキシ、カーバメート、及びハロゲンが含まれるが、これらに限定されない。

【0008】

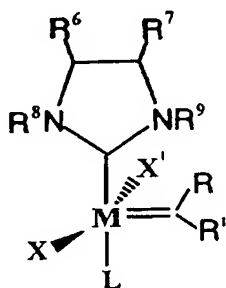
本発明の触媒は、 L^1 が置換されていないか、或いは置換されているイミダゾリジン

【化20】



であり、一般式

【化21】



を有する錯体を生じるという点のほかは、上記の通りである。

【 0 0 0 9 】

ここで、 R^6 、 R^7 、 R^8 、及び R^9 はそれぞれ独立して、水素、又は $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルキニル、アリール、 $C_1 \sim C_{20}$ カルボキシレート、 $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニルオキシ、 $C_2 \sim C_{20}$ アルキニルオキシ、アリールオキシ、 $C_2 \sim C_{20}$ アルコキシカルボニル、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルチオール、アリールチオール、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルスルホニル、及び $C_1 \sim C_{20}$ アルキルスルフィニルからなるグループから選択された置換基である。イミダゾリジン配位子は、4，5-ジヒドロ-イミダゾール-2-イリデン配位子とも呼ばれる。

【 0 0 1 0 】

本発明の触媒の好適な実施形態において、 R^1 置換基は水素であり、 R^1 置換基は、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、及びアリールからなるグループから選択される。さらに好適な実施形態において、 R^1 置換基はフェニル又はビニルであり、随意に $C_1 \sim C_3$ アルキル、 $C_1 \sim C_3$ アルコキシ、フェニル、及び官能基からなるグループから選択される1つ以上の部分により随意に置換されている。特に望ましい実施形態において、 R^1 は、クロライド、ブロマイド、イオジド、フルオリド、 $-NO_2$ 、 $-NMe_2$ 、メチル、メトキシ、及びフェニルからなるグループから選択される1つ以上の部分により置換された、フェニル又はビニルである。最適な実施形態において、 R^1 置換基はフェニル、又は $-C=C(CH_3)_2$ である。

【 0 0 1 1 】

本発明の触媒の好適な実施形態においては、Lは、ホスフィン、スルホン化ホスフィン、亜リン酸塩、ホスフィナイト、ホスホナイト、アルシン、スチビン、エーテル、アミン、アミド、イミン、スルホキシド、カルボキシル、ニトロシル、ピリジン、及びチオエーテルからなるグループから選択される。さらに好適な実施形態において、Lは化学式 $\text{P R}^3 \text{R}^4 \text{R}^5$ のホスフィンであり、 R^3 、 R^4 及び R^5 がそれぞれ独立してアリール、又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルキル、さらに詳細には第1級アルキル、第2級アルキル、又はシクロアルキルである。最適な実施形態において、Lはそれぞれ、 $-\text{P}$ （シクロヘキシル）₃、 $-\text{P}$ （シクロペンチル）₃、 $-\text{P}$

P (イソプロピル)₃、及び-P (フェニル)₃からなるグループから選択される

。

【0012】

本発明の触媒の好適な実施形態において、X及びX¹はそれぞれ独立して水素、ハライド、又は、C₁～C₂₀アルキル、アリール、C₁～C₂₀アルコキシド、アリールオキシド、C₃～C₂₀アルキルジケトネート、アリールジケトネート、C₁～C₂₀カルボキシレート、アリールスルホネート、C₁～C₂₀アルキルスルホネート、C₁～C₂₀アルキルチオール、アリールチオール、C₁～C₂₀アルキルスルホニル、又はC₁～C₂₀アルキルスルフィニルの基のうちの1つである。X及びX¹は、C₁～C₁₀アルキル、C₁～C₁₀アルコキシ、及びアリールからなるグループから選択される1つ以上の部分により随意に置換され、さらにこれらはハロゲン、C₁～C₅アルキル、C₁～C₅アルコキシ、及びフェニルから選択される1つ以上の基により置換されていてもよい。さらに望ましい実施形態において、X及びX¹は、ハライド、ベンゾエート、C₁～C₅カルボキシレート、C₁～C₅アルキル、フェノキシ、C₁～C₅アルコキシ、C₁～C₅アルキルチオール、アリールチオール、アリール、及びC₁～C₅アルキルスルホネートである。さらに望ましい実施形態において、X及びX¹はそれぞれ、ハライド、CF₃CO₂、CH₃CO₂、CFH₂CO₂、(CH₃)₃CO、(CF₃)₂(CH₃)CO、(CF₃)(CH₃)₂CO、PhO、MeO、EtO、トシレート、メシレート、又はトリフルオロメタンスルホネートである。最適な実施形態において、X、X¹はそれぞれ、クロライドである。

【0013】

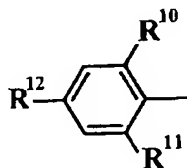
本発明の触媒の好適な実施形態において、R⁶及びR⁷は、それぞれ独立して、水素、又はフェニルであり、或いは、C₁～C₁₀アルキル、C₁～C₁₀アルコキシ、アリール、及びヒドロキシル、チオール、チオエーテル、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、ニトロ、カルボン酸、ジスルフィド、カーボネート、イソシアネート、カルボジイミド、カルボアルコキシ、カーバメート、及びハロゲンからなるグループから選択される官能基からなるグループから選択される1つ以上の部分により随意に置換された、シクロアルキル

、又はアリールを一体となって形成する。 R^6 及び R^9 は、それぞれ独立して、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ、アリール、及びヒドロキシル、チオール、チオエーテル、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、ニトロ、カルボン酸、ジスルフィド、カーボネート、イソシアネート、カルボジイミド、カルボアルコキシ、カーバメート、及びハロゲンからなるグループから選択される官能基により随意に置換された、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル又はアリールである。

【0014】

より好適な実施形態において、 R^6 及び R^7 は両方とも水素又はフェニルであるか、或いは、 R^6 及び R^7 は一体となってシクロアルキル基を形成する。 R^8 及び R^9 は、それぞれ置換されているアリールか、置換されていないアリールのいずれか一方である。理論によって拘束されることなく、より嵩高い R^8 及び R^9 基が、熱的安定性のような改善された特性を備えた触媒を生じるものと考えられている。特に望ましい実施形態においては、 R^8 及び R^9 は同一であり、それぞれは独立して、

【化22】



の化学式を有する。

【0015】

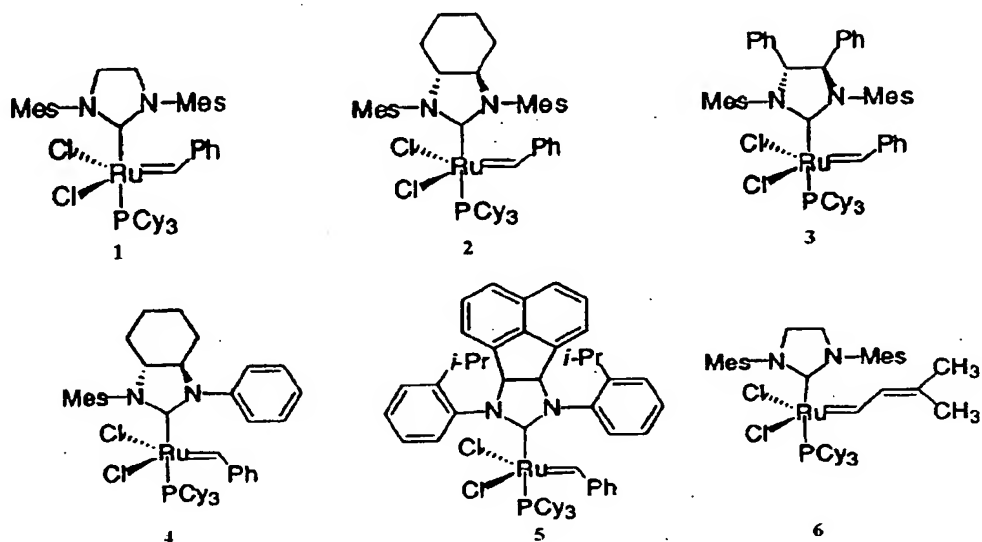
ここで、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} は、それぞれ独立して、水素、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ、アリール、又は、ヒドロキシル、チオール、チオエーテル、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、ニトロ、カルボン酸、ジスルフィド、カーボネート、イソシアネート、カルボジイミド、カルボアルコキシ、カーバメート、及びハロゲンから選択される官能基である。特に望ましい実施形態において、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} は、それぞれ独立

して、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ヒドロキシル、及びハロゲンからなるグループから選択される。最適な実施形態において、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} は同一であり、それぞれメチルである。

【0016】

本発明の最適な実施形態の例には、

【化23】

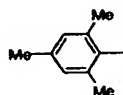


が含まれる。

【0017】

ここで、Mes は、

【化24】



(「メシチル」としても公知である)である。i-Pr はイソプロピルである。
また、PCy₃ は、-P (シクロヘキシル)₃ である。

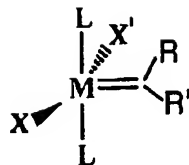
【0018】

合成

一般的に、本発明の触媒は、イミダゾリジンを公知のルテニウム/オスミウム

触媒

【化25】

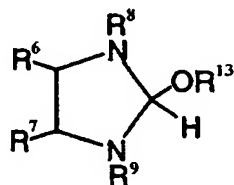


と接触させることにより、イミダゾリジンがL配位子のうちの1つを交換することにより形成される。イミダゾリジンは、あらゆる適切な方法を使用して形成してよい。

【0019】

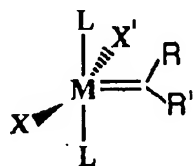
好適な実施形態において、本発明の触媒を形成する方法は、一般式

【化26】



を有するイミダゾリジンを、

【化27】



と接触させることを含む。

【0020】

ここで、Mはルテニウム又はオスミウムである。

X及びX'は、それぞれ独立してアニオン配位子である。

Lは、中性電子供与基である。

R、R'、R⁶、R⁷、R⁸、及びR⁹は、それぞれ独立して、水素、又はC₁~C

C_{20} アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルキニル、アリール、 $C_1 \sim C_{20}$ カルボキシレート、 $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニルオキシ、 $C_2 \sim C_{20}$ アルキニルオキシ、アリールオキシ、 $C_2 \sim C_{20}$ アルコキシカルボニル、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルチオール、アリールチオール、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルスルホニル、及び $C_1 \sim C_{20}$ アルキルスルフィニルからなるグループから選択された置換基であり、該置換基は、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ、アリール、及びヒドロキシル、チオール、チオエーテル、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、ニトロ、カルボン酸、ジスルフィド、カーボネート、イソシアネート、カルボジイミド、カルボアルコキシ、カーバメート、及びハロゲンから選択される官能基からなるグループから選択される1つ以上の部分により随意に置換されている。

R^{13} は、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、或いはアリールである。

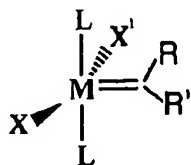
【0021】

接触させるステップは、そうすることが望ましい場合には加熱した状態で行われてもよい。典型的には、イミダゾリジンがL配位子のうちの1つを置換する置換反応は、加熱した状態において、約10分間で生じる。

【0022】

イミダゾリジンは、ジアミンを塩と接触させてイミダゾリウム塩を形成した後、このイミダゾリウム塩を塩基（アルキルオキシドが望ましい）と接触させて、

【化28】



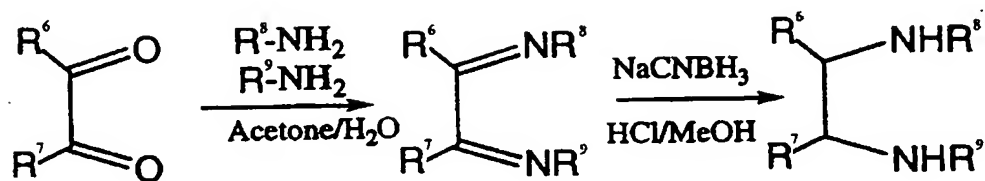
と反応させるために適切な形態にイミダゾリジンを形成することにより合成されてもよい。

【0023】

合成方法の一実施の形態は、以下の通りである。まず、ジケトン（第一アミン（ $R-NH_2$ 、ここで $R^8 = R^9$ ）、又は複数のアミン（ R^8-NH_2 及び R^9-NH

2) と接触させてジイミンを形成し、その後これを還元してジアミンを形成する。

【化29】



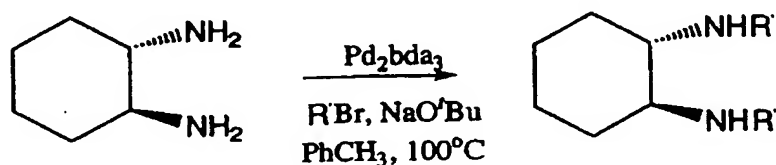
【0024】

好適な実施形態において、 R^8 及び R^9 は同一であり、それぞれ独立して、 $C_1 \sim C_5$ アルキル、 $C_1 \sim C_5$ アルコキシ、アリール、及びヒドロキシル、チオール、チオエーテル、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、ニトロ、カルボン酸、ジスルフィド、カーボネート、イソシアネート、カルボジイミド、カルボアルコキシ、カーバメート、及びハロゲンからなるグループから選択される官能基により随意に置換された $C_1 \sim C_{10}$ アルキル又はアリールである。

【0025】

R^6 及び R^7 が一体となってシクロアルキルを形成し、 R^8 及び R^9 は同一である場合は、以下の代替のプロトコルを、本発明のジアミン中間体の形成に使用してもよい。

【化30】



【0026】

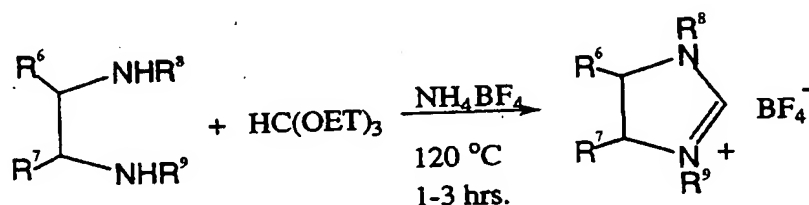
ここで、 $R^8 = R^9$ であるため、 R' は R^8 及び R^9 の双方を示す。多数の光学活性な第一シクロアルキルジアミンが市場より入手可能であるため、このプロトコルは、光学活性なイミダゾリジン配位子を合成するために使用されてもよい。さら

に、キラルのメタセシス錯体も形成可能である。

【0027】

イミダゾリウム塩を生成するため、ジアミン中間体が使用される。一実施の形態において、テトラフルオロホウ酸アンモニウムを使用してもよい。

【化31】



【0028】

その後、イミダゾリジンを形成するべく、生じたイミダゾリウム塩を塩基と反応させる。

【化32】



【0029】

適切な塩基の代表的な例には、 $t\text{-BuOK/THF}$ 、及び MeONa/MeOH が含まれる。

【0030】

メタセシス反応

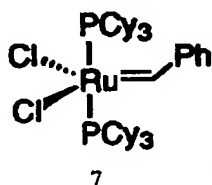
本発明の触媒は、適切なオレフィンと接触させることにより、あらゆるメタセシス反応（即ち、開環メタセシス重合、閉環メタセシス、クロスメタセシス、等）に使用してよい。あらゆるオレフィンを使用してよく、ここで使用されるオレフィンは、置換されているか、或いは置換されていないアルケンであり、炭素-炭素二重結合を有する環状化合物を含むあらゆる化合物である。公知のメタセシス触媒と異なり、本発明の錯体は、3置換及び4置換オレフィン（例えば、 R^1

$R^2C=CR^3R^4$ 、ここで R^1 , R^2 , R^3 , R^4 はそれぞれ独立して、水素、又は水素ではない部分)のような、高度に置換されたオレフィンや、電子求引基を有するオレフィンを伴う反応も開始可能である。

【0031】

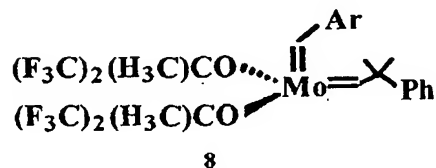
一般的に、メタセシス反応を行う方法は、適切なオレフィンを本発明の触媒と接触させることを含む。現在までにおいて、ROMP、及び他のメタセシス反応に最も広く用いられている触媒は、

【化33】



及び

【化34】



である。ここで、 PCy_3 は $-P$ (シクロヘキシル) $_3$ であり、 Ar は C_6H_5-2 , $6-(^1PR)$ である。モリブデン触媒8はルテニウム触媒7よりはるかに高い活性を示し、それにより、多数の立体障害を有する、又は電氣的に非活性化された環状オレフィンの重合を可能とさせる。しかし、ルテニウム触媒7は、周囲条件に安定であり、はるかに広範な、アルコール、酸、及びアルデヒドのようなプロトン性、及び極性を有する官能基に耐性を有する。本発明の触媒は、錯体7及び8の双方の最良の特徴を組み合わせる。より詳細には、本発明のイミダゾリジン触媒は、モリブデン錯体8の活性に匹敵し、多くの場合において超過しながら、ルテニウム錯体7の安定性及び官能基相容性を維持する。

【0032】

本発明の触媒の増強された特性は、一連の実験によって示される。例えば、表1は、非環状オレフィンとのいくつかの閉環メタセシス反応において、本発明の代表的な触媒（1及び2）を錯体7と比較している代表的な結果を含んでいる。

【表1】

表1: 0.05M CH_2Cl_2 中の還流における5mol%触媒を使用したRCMの結果

エントリ	基体	生成物	触媒7の %収率 (時間、分)	触媒1の %収率 (時間、分)	触媒2 ^a の %収率 (時間、分)
1			100 (<30)	100 (5)	100 (8)
2			25 (12) 82 (30)	100 (8)	100 (12)
3			N.R. (60)	100 (60)	65 (20) 92 (12時間)
4			N.R. (90)	N.R.	14 (100) 47 (36時間)
5			N.R. (90)	90 (90)	80 (60) 92 (12時間)
6			39 ^b (60)	35 ^c (60)	55 ^c (60)

E = CO_2Et ; ^a CD_2Cl_2 中 ^1H NMR により決定された変換 ^b E:Z = 1.6:1, ^c E:Z = 2.0:1

【0033】

表に見られるように、ジエチルジアリルマロネートエステル（エントリ1）の閉環は、錯体1及び2の双方では40℃において10分未満で完了するが、錯体7は約30分を要する。錯体1及び2の増加した活性は、より立体的に不利なオ

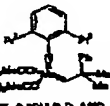


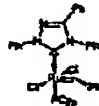











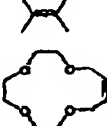
レフィンを伴うRCM反応において最も明白である。例えば、2-tert-ブチルジエチルジアリルマロネートエステル（エントリ3）は、5モル%の触媒1により1時間で、5モル%の触媒2により12時間で環化可能である一方、5モル%の触媒7による対応する反応は、有意量の環化生成物を全く生成しない。同様に、4置換オレフィン（エントリ4及び5）は、錯体1及び2を使用して普通程度から優れた収率において生成可能である。

【0034】

表2は、錯体7及び8を含む、公知のメタセシス触媒における同一のRCM実験の結果を示す。

【表2】

表2: RCM活性の比較

基体 E = CO ₂ R	生成物	 5 mol%, 0.10M CO ₂ , 40°C	 5 mol%, 0.10M CO ₂ , 40°C	 5 mol%, 0.10M CO ₂ , 40°C	 5 mol%, 0.10M CO ₂ , 40°C
		—	30 min 100%	30 min 100%	30 min 100%
		24 hrs 100%	30 min 82%	30 min 100%	—
		24 hrs 90%	反応なし	90 min 100%	90 min 85%
		24 hrs 90%	反応なし	90 min 40%	30 min 50%
		24 hrs 61%	反応なし	90 min 95%	30 min 82%
		—	60 min 88% E:Z=1.8:1	60 min 85% E:Z=2.0:1	60 min 73% E:Z=4.8:1

【0035】

錯体1及び2は錯体7よりもはるかに反応性が高いため、RCM反応における、より少ない触媒装填量の使用が調査された。表1に列挙された反応条件下におけるジエチルジアリルマロネートの閉環は、基体に対して触媒（1又は2）を0

1, 0.05, 0.01モル%使用して行われた。第1のケースにおいては、1時間以内の定量的変換が両方の触媒で観察された。第2のケースは、1(1時間)においては変換が定量的であり、2(3時間)においては94%であった。第3のケースでは、変換はほとんど0であり、このことは、0.01モル%がこの種のRCM反応のための触媒装填量の下限であることを示している。

【0036】

本発明の触媒はROMP反応にも有用である。一般的に、この方法は触媒を環状オレフィンに接触させることを伴う。環状オレフィンの基体は、単一の環状オレフィンであるか、或いは複数の環状オレフィンの組合せ(即ち、2つ以上の異なる環状オレフィンの混合物)であってもよい。環状オレフィンは歪みを有していても有していなくてもよく、単環状又は多環状であり、ヘテロ原子、及び/又は1つ以上の官能基を随意に有していてもよい。適切な環状オレフィンには、ノルボルネン、ノルボルナジエン、ジシクロペンタジエン、シクロペンテン、シクロヘプテン、シクロオクテン、シクロオクタジエン、シクロドデセン、7-オキサノルボルネン、7-オキサノルボルナジエン、及びこれらの誘導体が含まれるが、これらに限定されない。適切な官能基の例示には、ヒドロキシル、チオール、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、ニトロ、カルボン酸、ジスルフィド、カーボネート、イソシアネート、カルボジイミド、カルボアルコキシ、及びハロゲンが含まれるが、これらに限定されない。好適な環状オレフィンには、ノルボルネン及びジシクロペンタジエン、及びこれらのそれぞれの同族体及び誘導体が含まれる。最適な環状オレフィンは、ジシクロペンタジエン(「DCPD」)である。

【0037】

ROMP反応は、溶媒がある状態とない状態のいずれにおいて生じていてもよく、随意に製剤補助剤を含んでいてもよい。公知の補助剤には、静電防止剤、酸化防止剤、光安定剤、可塑剤、染料、顔料、充填材、強化繊維、潤滑剤、接着促進剤、粘性増加剤、及び離型促進剤が含まれる。光学物理特性、機械特性、及び電気特性を改善するための充填材の例示には、粉末、ビーズ、及びファイバ形状のガラスや石英、金属及び半金属の酸化物、カーボネート(即ち、 $MgCO_3$ 、

CaCO_3 ）、ドロマイト、金属硫化物（例えばセッコウやバライト）、天然及び人工ケイ酸塩（即ち、ゼオライト、珪灰石、長石）、炭素繊維、及びプラスチックの繊維若しくは粉末が含まれる。

【0038】

本発明の触媒のROMP反応における利用は、endo-及びexo-DCPDの双方の重合により実証された。純粋なDCPDを触媒1に曝す（10,000:1）ことは、数秒以内に、硬く、高度に架橋された物質を生じた。実際には、高品質poly-DCPD生成物を形成するために、130,000:1まで少ない触媒装填量が使用された。対照的に、7のような公知のルテニウム、及びオスミウム触媒は、同様なpoly-DCPD生成物を得るために7,000:1の装填量を必要とした。

【0039】

連鎖移動ROMPによるテレケリックポリブタジエンの合成によって実証されるように、本発明の触媒は、歪みを有しない環状オレフィンの重合においても非常に活性である。例えば、約12,000:1（モノマー対触媒1）触媒装填量において、テレケリックポリマーの収率は、はるかに低いモノマー対触媒比である2,000:1におけるbis-ホスフィン錯体7を使用する場合（50%）よりも高い（65%）。

【0040】

高い活性は、非環状オレフィンのクロスメタセシスにおいても観察された。例えば、2により触媒作用が及ぼされた9-デセン-1-イルベンゾエートのcis-2-ブテン-1,4-ジオールジアセテートとのクロスメタセシスは、対応するbis-ホスフィン錯体7が使用されたとき（E:Z=4.7:1）に比較して、高い収率（80%）及びより高い割合でトランス異性体（E:Z=9:1）を与えた。

【0041】

（例1）

イミダゾリジン配位子の合成プロトコルの代表的な例は、以下のようである。他のイミダゾリジン配位子は同様に形成される。

【0042】

1, 2-ジメシチルエチレンジイミンの生成

300 mL丸底フラスコに、アセトン (50 mL)、水 (100 mL) 及びメシチルアミン (10.0 g、74 mmol) が充填された。溶液が0℃に冷却され、40%グリオキサール水溶液 (5.38 g、37 mmol) がゆっくり加えられた。反応混合物は、時間をかけて室温に暖められ、さらに8時間攪拌された。形成された黄色沈殿物は濾過され、冷たいアセトンにより簡単に洗浄され、風乾して1, 2-ジメシチルエチレンジイミンを生じた。

【0043】

1, 2-ジメシチルエチレンジアミンの生成(a) H_2 、Pd/Cによる場合

50 mL丸底フラスコに、1, 2-ジメシチルエチレンジイミン (300 mg、1.01 mmol) 及びエタノール (20 mL) を充填した。10% Pd/C (30 mg) が加えられ、水素バルーンが針を介して取り付けられた。TLCは、4時間以内に完全な点对点の変換を示した。Pd触媒は濾過され、揮発性物質は減圧吸引されて、1, 2-ジメシチルエチレンジアミンを生じた。

【0044】

(b) $NaCNBH_3$ による場合

300 mL丸底フラスコに、1, 2-ジメシチルエチレンジイミン (3.8 g、13 mmol)、メタノール (100 mL) 及び $NaCNBH_3$ (4.92 g、78 mmol) を充填した。pH 4未満を維持するため、濃縮HClが滴下され、反応物は20時間 (一晚) 室温において攪拌された。その後、溶液は、50 mLの水により希釈され、NaOHにより塩基性にされ、 CH_2Cl_2 と共に完全に抽出された。有機層は $MgSO_4$ 上において乾燥され、濾過され、溶媒は減圧下において除去されて1, 2-ジメシチルエチレンジアミンが生成された (収率95%)。

【0045】

1, 3-ジメシチル-4, 5-ジヒドロ-テトラフルオロホウ酸イミダゾリウムの生成

丸底フラスコに、1, 2-ジメシチルエチレンジアミン (3.8 g、12.8 mmol)、オルトギ酸トリエチル (15 mL)、及びテトラフルオロホウ酸アンモニウム (1.35 g、12.8 mmol) を充填した。反応混合物は、120℃において、TLCが完全な変換を示す時間である、4時間攪拌された。揮発性物質は減圧下において除去され、生成物は生成された状態で使用されるか、又はエタノール/ヘキサンからの再結晶によりさらに精製可能である。

【0046】

(例2)

$\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{=CHPh})(\text{PCy}_3)$ (1, 3-ジメシチル-4, 5-ジヒドロ-2-イミダゾール) の合成

本発明の対応するイミダゾリジン触媒(「錯体1」)を生成するために、例1において詳細に記載されたように合成されたイミダゾリジン配位子が使用される。磁気攪拌棒を備え、フレイム乾燥された100 mL シュレンクフラスコに、1, 3-ジメシチル-4, 5-ジヒドロ-テトラフルオロホウ酸イミダゾリウム (394 mg、1.0 mmol、1等量)、及び乾燥THF (20 mL) を窒素雰囲気下において充填した。この懸濁液に対し、tert-ブトキシドカリウム (122 mg、1.0 mmol、1等量) が、室温において時間をかけて添加された。テトラフルオロホウ酸塩は直ちに溶解して、黄色の溶液を生じた。反応混合物は、室温において1時間攪拌され、続いて、アルゴン下において、他の乾燥した100 mL シュレンクフラスコにカニユーレを介して移動させた。溶媒は高圧下において蒸発させ、その後乾燥ベンゼン (25 mL)、及び $\text{RuCl}_2(\text{=CHPh})(\text{PCy}_3)_2$ (700 mg、0.85 mmol、0.85等量) が添加された。反応混合物は80℃において90分間加熱された。NMRにより反応の完了が指示されたときに、揮発性物質が高圧下で除去され、残留物は乾燥メタノールにより洗浄されて(20 mL × 4)、収率56%においてピンク色を帯びた褐色の微結晶固形物 (404 mg) を生じた。 ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 400 MHz) δ 19.16 (s, 1H)、7.37~7.05 (m, 9H)、3.88 (s, 4H)、2.56~0.15 (m, 51H); ^{31}P NMR (CD_2Cl_2 , 161.9 MHz) δ 31.41; HRMS (FAB) $\text{C}_{45}\text{H}_{65}\text{Cl}_2$

$N_2PRu[M^+]$ 848.3306、実測値 848.3286。

【0047】

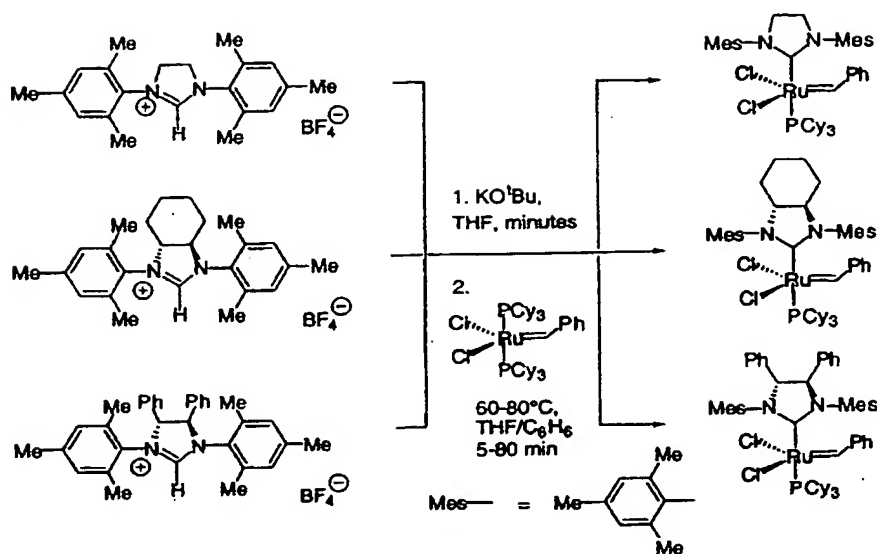
(例3)

錯体2の合成

本発明の触媒（錯体2）を形成する合成プロトコルの第2の例は以下の通りである。1, 3-ジメシチル-*trans*-テトラフルオロホウ酸ヘキサヒドロベンゾイミダゾリウム（272mg、0.61mmol、1.0等量）が、不活性雰囲気下において、無水テトラヒドロフラン（「THF」、5mL）に懸濁された。この懸濁液に対し、*tert*-ブトキシドカリウム（「KO^tBu」）が添加された（65mg、0.61mmol、1.0等量）。KO^tBuの添加により直ちにテトラフルオロホウ酸塩は完全に溶解し、反応混合物は黄色に変色した。錯体7、即ち $RuCl_2(=CHPh)(PCy_3)_2$ （400mg、0.49mmol）は、無水ベンゼン（15mL）中への溶液として反応混合物に加えられた。反応混合物は80℃において80分間油浴中で加熱され、この時間において¹H NMRスペクトルは、95:5の生成物（錯体2）対錯体7の比を示した。揮発性物質が減圧下で除去され、残留物は不活性雰囲気中において無水ペンタンにより洗浄されて（4×20mL）、収率61%においてピンク色を帯びた褐色の微結晶固形物として純粋な生成物を生じた（270mg、0.3mmol）。スキーム1は、錯体1及び3と共に、錯体2についてのこのプロトコルを示す。

(スキーム1)

【化35】



【0048】

(例4)

下記は、いくつかの一般的なメタセシス反応の代表的なプロトコルである。

【0049】

RCM反応

錯体1 (42 mg、50 μmol 、0.05等量) が、ジエチルジアリルマロネート (240 mg、1 mmol、1等量) のメチレンクロライド (20 mL、0.05 M) 溶液に加えられた。反応混合物は油浴 (45℃) 上で5分間環流され、この時間において¹H NMRはシクロペンター3-エン-1,1-ジカルボン酸ジエチルエステルへの100%の変換を示した。

【0050】

クロスメタセシス反応

錯体2 (11 mg、12 μmol 、0.023等量) は、メチレンクロライド (2.5 mL、0.21 M) 中の9-デセン-1-イルベンゾエート (145 μL 、0.525 mmol、1等量) 及びcis-2-ブテン-1,4-ジオールジアセテート (160 μL 、1.014 mmol、1.93等量) 混合物に加えられた。3.5時間環流した後に、混合物は、フラッシュカラムクロマトグラフ

ィーによって精製され、無色透明の油としてクロスメタセシス生成物を生成した
(140 mg、収率80%、E : Z = 9 : 1)。

【0051】

DCPDとのROMP反応

少量の CH_2Cl_2 (100 μL) の中の錯体1 (6.5 mg、7.5 μmol 、1等量) が、攪拌されている純粋なジシクロペンタジエン (exo-, endo-異性体の混合物) (10.0 g、75.6 mmol、10,000等量) に加えられた。数秒間の内に、反応混合物は次第に粘性を有するようになり、顕著に加温され、その後直ちに凝固した。冷却により、無臭、かつほぼ無色の固体が得られた。

【0052】

テレケリック合成

錯体1 (3.1 mg、3.7 μmol 、1等量) は、シクロオクタジエン (5.00 g、46.2 mmol、12,500等量)、及び1,4-ジクロロ-cis-2-ブテン (1.16 g、9.28 mmol、2,500等量) の攪拌された混合物に加えられた。8時間後に、反応混合物はメチレンクロライド (1 mL) により希釈され、過剰のメタノールに流入され、白色固形物としてジクロロ-テレケリックポリブタジエンを析出した (4.0 g、収率65%)。

【0053】

5, 6-ジヒドロキシシクロオクテンの重合

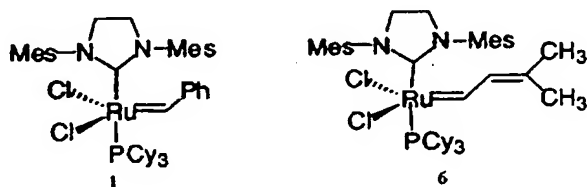
窒素を充填したドライボックス中において、小型ガラス瓶に、触媒 2 mg (1等量)、5, 6-ジヒドロキシシクロオクテン150 mg (1000等量)、及びベンゼン0.25 mLを充填した。ガラス瓶は水密に栓がされ、乾燥箱から除去され、50℃に設定された定温の油浴に沈められた。10時間後に、黄色を帯びた粘着性の油が生成された。テトラヒドロフランを添加すると、白色ゲルが分離し、これはあらゆる一般的な有機溶媒に不溶性であることが判明した。残留物である未反応モノマーは、 ^1H -NMRによりテトラヒドロフラン層に検出されることがある。

【0054】

(例5)

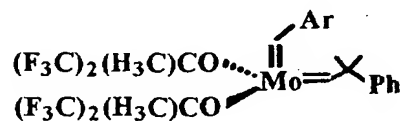
本発明の触媒の有利な特性をより明確に評価するために、歪みの少ない環状オレフィンである *cis*, *cis*-シクロオクタ-1, 5-ジエン (「COD」) 及び *cis*-シクロオクテン (「COB」) と、本発明の触媒 1, 6

【化36】



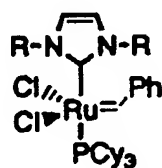
との ROMP 反応、及び代表的な先行技術の触媒である、 $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$ - 2, 6 - (^tPR) としたときの

【化37】



(「触媒8」)、及び $\text{R} = \text{Mes}$ としたときの

【化38】



(「触媒9」) との ROMP 反応が比較された。モリブデン触媒 8 はストレムケミカルズ (Strem Chemicals) から購入され、使用前に、 -40°C においてペンタンから再結晶された。ROMP 速度論実験においては、COD、COE 及び CD_2Cl_2 は CaH_2 から蒸留され、使用前にアルゴンが通気された。重合は全て窒素雰囲気下において行われた。

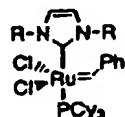
【0055】

COD及びCOEのROMPにはそれぞれの触媒により触媒作用が及ぼされ、 ^1H NMR分光法を使用して、ポリマーに変換されたモノマーの割合を経時的に追跡した。図1及び2に示されるように、触媒1を使用した20℃における重合速度はモリブデン触媒8よりも著しく高かった。図3に示されるように、触媒6及び9を使用した55℃における重合速度も、モリブデン触媒8の速度よりも高かった。触媒1及び6から生じる成長種は同一であるため、これらの間で観察された重合速度の差は開始速度によるものと考えられている。より嵩高いベンジリデンは、ホスフィン解離を促進することによりジメチルビニルカルベンに相当物より開始を大幅に促進すると考えられる。従来の研究は、アルキリデンのелеكتروニクスが開始速度に対して比較的小さな影響を有することを示している。

【0056】

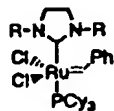
触媒9のようなイミダゾールに基づいた触媒及び本発明のイミダゾリンに基づいた触媒は、構造上類似しているように見えることがあるが、これらは、五員環の電子的特性の差により大幅に異なる化学的特性を有する。例えば、

【化39】



と

【化40】



との間の化学的な相違は

【化41】



と

【化42】



との間の相違と同等に有意である。

【0057】

(例6)

本発明の触媒は、非常に低い触媒の添加量（モノマー／触媒＝100,000までの）において、シクロオクタジエン、シクロオクテン、及び多数の官能化され、立体障害を有する誘導体を含む、様々な歪みが少ない環状オレフィンを重合可能である。代表的な結果が表3に示される。

【表3】

表 3: 歪みが少ない多様な環状オレフィンの ROMP

モノマー	モノマー対 触媒比	温度 (°C)	時間	収率 (%)	M_n (PDI) ^a	% Trans ^b
1,5 シクロオクタジエン	100,000	55	30 分	85	112,400 (2.3)	70
	10,000	25	24 時間	85	92,900 (2.5)	85
	25,000	55	24 時間	89	10,700 (2.1)	90
シクロオクテン	100,000	55	5 分	e	e	f
	10,000	25	30 分	e	e	f
	25,000 ^c	55	24 時間	75	2200 (1.6)	85
1-ヒドロキシ-4-シクロ オクテン	100,000	55	5 分	e	e	f
	10,000	25	30 分	e	e	f
	25,000 ^d	55	24 時間	85	2600 (2.3)	85
1-アセトキシ-4-シクロ オクテン	10,000	55	5 分	50	103,900 (2.8)	85
	1000	25	1 時間	60	79,300 (3.2)	90
5-メチルシクロペンテン シクロペンテン	1000	25	24 時間	50	23,000 (2.5)	50
	1000	25	24 時間	52	9000 (3.5)	90

^a CH₂Cl₂ 又は THF GPC により決定され、結果はポリスチレン標準に相対的に報告されている。 ^b ¹H 及び ¹³C NMR 分析により決定された、ポリマー主鎖中のトランスオレフィンの百分率。 ^c 1,4-ジアセトキシ-cis-2-ブテンが連鎖移動剤 (CTA) として、モノマー/CTA = 80 において含有された。 ^d モノマー/CTA = 10, C₂H₄Cl₂ 中における [モノマー]₀ = 4.5 M。 ^e ポリマーは不溶性であった。 ^f 決定されず。

【0058】

高い温度 (55 °C) は、反応時間を縮小しながら、ポリマーの収率を全般的に増加させた。連鎖移動剤の役割を果たす非環状オレフィンを含むことにより分子量が制御された。CTA の添加は、例えば COB のようなモノマーを開環することにより不溶性ポリマーが大量に得られる場合に、望ましい。主鎖にアルコール、又は酢酸エステルを有するポリマーも、5-ヒドロキシ、又は5-アセトキシーシクロオクテンのような官能化されたモノマーを使用して生成可能である。これらのポリマーの官能基は、グラフト共重合体、或いは側鎖液晶ポリマーを形成するべく容易に誘導体化することが可能である。一般に、¹H NMR 分光法は、これらのポリマーにおいて主に trans-オレフィン (70~90%) ミクロ構造を示した。連鎖移動反応が生じる平衡が制御された重合において予想された通りに、より長い重合時間は、より高い trans-オレフィン値に帰着した。

【0059】

(例7)

歪みが高いモノマーである、*exo*, *exo*-5, 6-*bis* (メトキシメチル)-7-オキサビシクロ [2, 2, 1] ヘプター-2-エンは、連鎖移動剤として1, 4-ジアセトキシー-2-ブテンの存在下において触媒1を使用したROMP反応により重合された。反応は $C_2H_4Cl_2$ 中において55℃で24時間行われ、*bis*- (アセトキシ) により終端されたポリマーを80%の収率において生じた ($M_n=6300$ 、 $PDI 2.0$)。他の方法を使用しては、高度に歪みを有するモノマーから構成されたテレケリックポリマーを得ることが比較的困難なため、この結果は特に顕著である。例えば、触媒8のタングステン類似体を使用するメタセシス劣化アプローチが、テレケリック *poly* (オキサノルボルネン) 及び *poly* (ノルボルネン) を生成するために使用された。しかし、タングステン触媒が官能基に対して耐性を有することにおける限定された能力が、使用される可能性がある連鎖移動剤の種類に対して厳しい制限を課するため、このアプローチに対して所定のテレケリックポリマーのみが受容可能である。代替手段として、「パルス付加」アプローチが触媒7及び8において使用された。しかし、モノマー、及び/又はCTAを、注意深く時間を計って添加しなければならないため、このアプローチは実行が比較的困難であり、工業用途に対しては容易に受容可能ではない。

【0060】

(例8)

立体障害を有し、歪みが小さく、2置換された環状オレフィンである、1, 5-ジメチル-1, 5-シクロオクタジエンは触媒1を使用して重合された。本研究において使用される1, 5-ジメチル-1, 5-シクロオクタジエンは、分離不能の混合物として1, 6-ジメチル-1, 5-シクロオクタジエン (20%) を含有していた。ROMP反応は、55℃、モノマー/触媒比1000において行われ、 $M_n 10,000$ 、 $PDI 2.3$ を有する *poly* (イソブレン) を90%の収率で生じた。知識の限りでは、この例が、このモノマーの第1のROMPを示す。水素源としてp-トルエンスルホンヒドラジドを使用するこの後の水素化は、定量的な収率 (NMR分析によって決定されたもの) において、エチレン-プロピレン共重合体を与えた。以前は、メタセシスのルートにより同様の共

重合体を得るのに6段階の合成を要した。

【0061】

生じるエチレン-プロピレン共重合体は、1, 5-ジメチル-1-5-シクロオクタジエン出発物質中の不純物のために「完全に」は変化されていなかった。しかし、副生成物として3置換されたアルキリデンが観察されなかったため、より高いグレードの1, 5-ジメチル-1-5-シクロオクタジエンが使用された場合には、末端から末端まで完全に変化されたマイクロ構造を有するpoly (イソブレン) 生成物が形成された可能性が高い。その結果、本発明の実施により、完全に変化したエチレン-プロピレン生成物を生じることが可能であった。

【0062】

(例9)

2-メチル-1-ウンデセン (110 μ L、0.5 mmol)、及び5-ヘキセニル-1-アセテート (170 μ L、1.0 mmol) は、シリンジを介して、 CH_2Cl_2 (2.5 mL) 中の錯体1 (20 mg、0.024 mmol、4.8 mol%) の攪拌された溶液に同時に加えられた。フラスコは凝縮器を備え、窒素雰囲気下において12時間還流された。その後、反応混合物は体積が0.5 mLまで減少され、ヘキサン：エチルアセテート9：1で溶出するシリカゲルカラム (2 \times 10 cm) 上で直接精製された。透明な油が得られた (83 mg、収率60%、125.0及び124.2 ppmにおけるアルケン ^{13}C ピークの相対強度によって決定されるトランス/シス 2.3：1)。 ^1H NMR (300 MHz、 CDCl_3 、ppm) : 5.08 (1H、t、 $J=2.0$ Hz)、4.04 (2H、t、 $J=6.0$ Hz)、2.03 (3H、obs s)、2.01~1.91 (2H、m)、1.69~1.59 (2H、m)、1.56 (3H、obs s)、1.47~1.05 (16H、broad m)、1.05~0.84 (3H、t、 $J=6.8$ Hz) ^{13}C NMR (75 MHz、 CDCl_3 、ppm) : 171.7、136.7、136.4、125.0、124.2、123.3、65.1、40.3、32.5、32.3、30.2、29.9、28.8、28.6、28.5、28.0、26.7、23.2、21.5、16.4、14.7。Rf=0.35 (9：1 ヘキサン：エチルアセテート)

) ; $C_{18}H_{34}O_2$ [M] のHRMS (EI) 計算値 282.2559、実測値 282.2556。

【0063】

(例10)

9-デセン-1 (tert-ブチルジメチルシラン) -イル ($330\mu\text{L}$ 、 1.0mmol) 及びメチルメタクリレート ($55\mu\text{L}$ 、 0.51mmol) は、シリンジを介して、 CH_2Cl_2 (2.5mL) 中の錯体1 (21mg 、 0.026mmol 、 $5.2\text{mol}\%$) の攪拌された溶液に同時に加えられた。フラスコは凝縮器を備え、窒素下において12時間環流された。その後、反応混合物は体積が 0.5mL まで減少され、ヘキサン：エチルアセテート9：1で溶出するシリカゲルカラム ($2\times 10\text{cm}$) 上で直接精製された。粘性を有する油が得られた (110mg 、収率62%、 ^1H 及び ^{13}C NMRスペクトルにおいてtrans異性体のみが検知された)。 ^1H NMR (300MHz 、 CDCl_3 、ppm) : δ 6.75 (1H、m)、3.71 (3H、s)、3.57 (2H、t、 $J=6.3\text{Hz}$)、2.14 (2H、m)、1.81 (3H、app s)、1.50~1.05 (12H、broad m)、0.87 (9H、s)、0.02 (6H、s)。 ^{13}C NMR (75MHz 、 CDCl_3 、ppm) : δ 169.2、143.2、128.0、63.8、52.1、33.4、30.0、29.8、29.2、29.1、26.5、26.3、18.9、12.9。Rf = 0.81 (9：1 ヘキサン：エチルアセテート) ; $C_{19}H_{38}O_3$ [M+H] $^+$ のHRMS (EI) 計算値 343.2668、実測値 343.2677。元素分析 計算値 C：66.61、H：11.18；実測値： C：66.47、H：11.03。

【図面の簡単な説明】

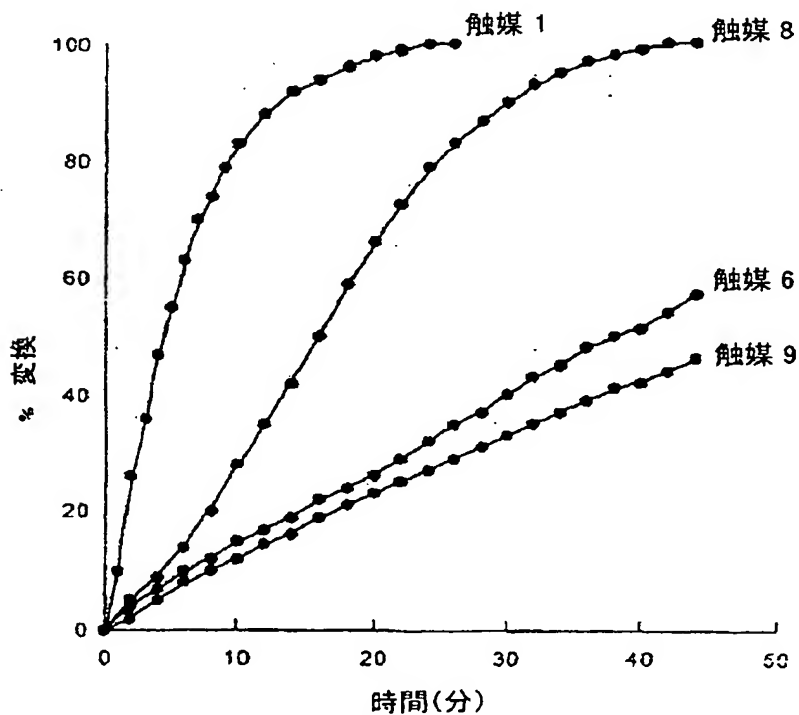
【図1】 本発明の代表的な触媒のCODの ^1H NMR分光法により決定されるROMP活性を公知のメタセシス触媒と比較するグラフ。反応は、 20°C 、 CD_2Cl_2 溶媒、モノマー／触媒比300、及び触媒濃度 0.5mM において行われた。

【図2】 本発明の代表的な触媒のCOEの ^1H NMR分光法により決定

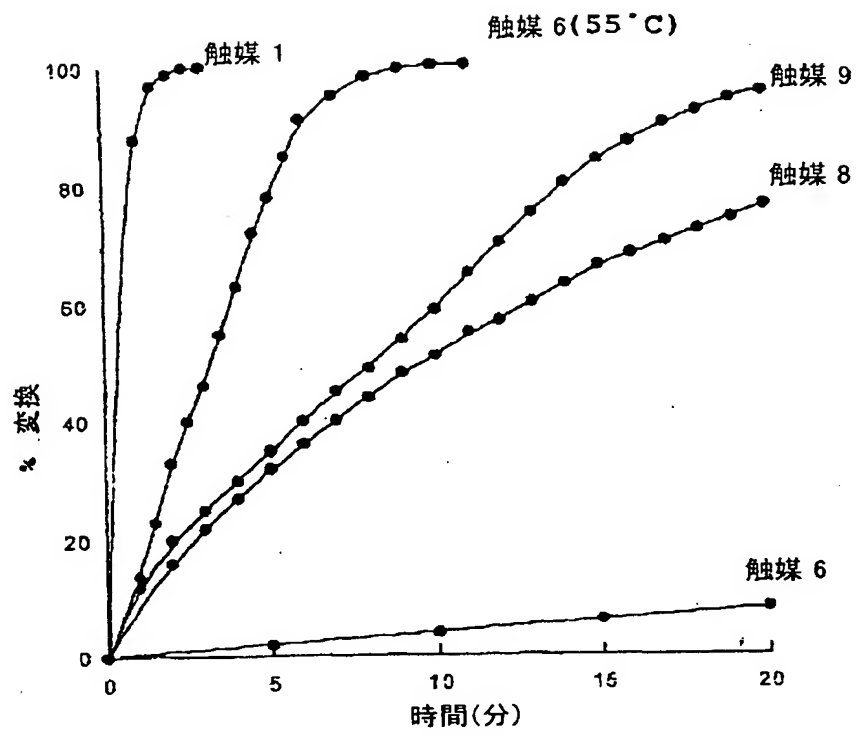
されるROMP活性を公知のメタセシス触媒と比較するグラフ。反応は、20℃、 CD_2Cl_2 溶媒、モノマー／触媒比300、及び触媒濃度0.5mMにおいて行われた。

【図3】 本発明の代表的な触媒の高温におけるCODの 1H NMR分光法により決定されるROMP活性を公知のメタセシス触媒と比較するグラフ。反応は、55℃、 CD_2Cl_2 溶媒、モノマー／触媒比300、及び触媒濃度0.5mMにおいて行われた。

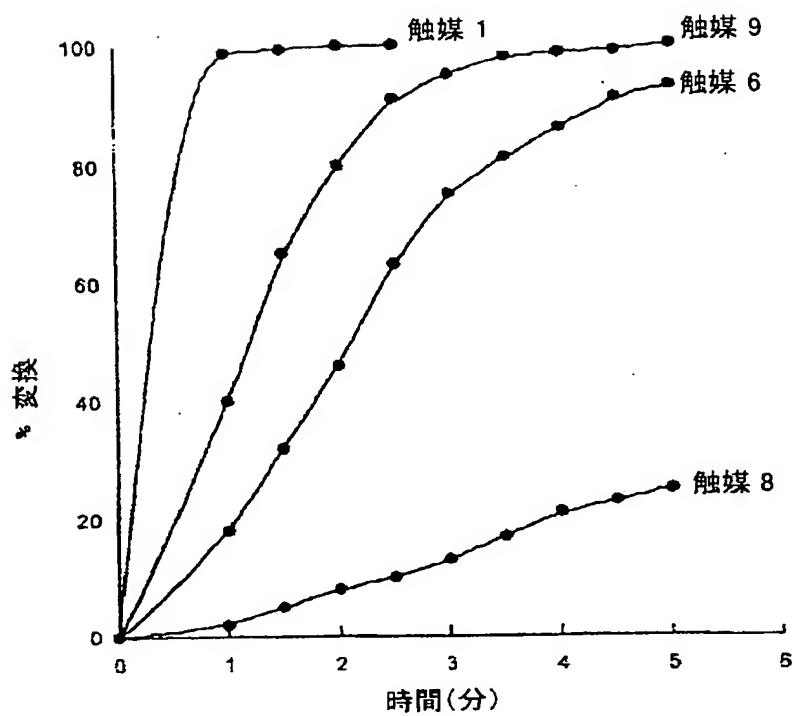
【図1】



【図2】



【図3】



【手続補正書】

【提出日】平成13年11月28日(2001.11.28)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

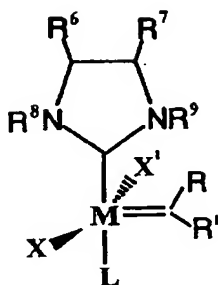
【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

【化1】



の化学式を有する化合物において、

Mはルテニウム又はオスミウムであり、

X及びX¹は、それぞれ独立してアニオン配位子であり、

Lは、中性電子供与基であり、

R、R¹、R⁶、R⁷、R⁸、及びR⁹は、それぞれ独立して、水素、又はC₁～C₂₀アルキル、C₂～C₂₀アルケニル、C₂～C₂₀アルキニル、アリール、C₁～C₂₀カルボキシレート、C₁～C₂₀アルコキシ、C₂～C₂₀アルケニルオキシ、C₂～C₂₀アルキニルオキシ、アリールオキシ、C₂～C₂₀アルコキシカルボニル、C₁～C₂₀アルキルチオール、アリールチオール、C₁～C₂₀アルキルスルホニル、及びC₁～C₂₀アルキルスルフィニルからなるグループから選択された置換基であり、該置換基は、C₁～C₁₀アルキル、C₁～C₁₀アルコキシ、アリール、及びヒドロキシル、チオール、チオエーテル、ケトン、アルデヒド、エステル、エー

テル、アミン、イミン、アミド、ニトロ、カルボン酸、ジスルフィド、カーボネート、イソシアネート、カルボジイミド、カルボアルコキシ、カーバメート、及びハロゲンから選択される官能基からなるグループから選択される1つ以上の部分により随意に置換されている化合物。

【請求項2】 Mはルテニウムであり、

L及びL¹は、それぞれ独立して、ホスフィン、スルホン化ホスフィン、亜リン酸塩、ホスフィナイト、ホスホナイト、アルシン、スチビン、エーテル、アミン、アミド、イミン、スルホキシド、カルボキシル、ニトロシル、ピリジン、及びチオエーテルからなるグループから選択され、

X及びX¹は、それぞれ独立して、水素、ハライド、又はC₁～C₂₀アルキル、アリール、C₁～C₂₀アルコキシド、アリールオキシド、C₃～C₂₀アルキルジケトネート、アリールジケトネート、C₁～C₂₀カルボキシレート、アリールスルホネート、C₁～C₂₀アルキルスルホネート、C₁～C₂₀アルキルチオール、アリールチオール、C₁～C₂₀アルキルスルホニル、及びC₁～C₂₀アルキルスルフィニルからなるグループから選択された置換基であり、該置換基は、C₁～C₁₀アルキル、C₁～C₁₀アルコキシ、アリール、及びハライドからなるグループから選択される1つ以上の部分により随意に置換されている請求項1に記載の化合物。

【請求項3】 Mはルテニウムであり、

X及びX¹は、それぞれ独立して、ハライド、CF₃CO₂、CH₃CO₂、CFH₂CO₂、(CH₃)₃CO、(CF₃)₂(CH₃)CO、(CF₃)(CH₃)₂CO、PhO、MeO、EtO、トシレート、メシレート、及びトリフルオロメタンスルホネートからなるグループから選択され、

Lは化学式PR³R⁴R⁵のホスフィンであり、R³、R⁴及びR⁵がそれぞれ独立してアリール、C₁～C₁₀アルキル、又はシクロアルキルであり、

Rは水素であり、

R¹は、フェニル又はビニルであり、C₁～C₅アルキル、C₁～C₅アルコキシ、フェニル、及びヒドロキシル、チオール、チオエーテル、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、ニトロ、カルボン酸、ジスル

フィド、カーボネート、イソシアネート、カルボジイミド、カルボアルコキシ、カーバメート、及びハロゲンからなるグループから選択される官能基からなるグループから選択される1つ以上の部分により随意に置換される請求項1に記載の化合物。

【請求項4】 X及びX¹はそれぞれクロライドであり、

Lは、-P（シクロヘキシル）₃、-P（シクロペンチル）₃、-P（イソプロピル）₃、及び-P（フェニル）₃からなるグループから選択され、

R¹はフェニル、又は-C=C（CH₃）₂である請求項3に記載の化合物。

【請求項5】 R⁶及びR⁷は、シクロアルキル、又はアリールを一体となって形成する請求項4に記載の化合物。

【請求項6】 R⁶及びR⁷は、シクロペンチル、又はシクロヘキシルの部分を一體となつて形成する請求項4に記載の化合物。

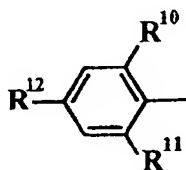
【請求項7】 R⁶及びR⁷は、同一であり、水素、又はフェニルである請求項4に記載の化合物。

【請求項8】 R⁸及びR⁹は、それぞれ独立して置換されているか、置換されていないアリールである請求項4に記載の化合物。

【請求項9】 R⁸及びR⁹は、同一であり、フェニルである請求項4に記載の化合物。

【請求項10】 R⁸及びR⁹は、それぞれ独立して

【化2】



の化学式を有し、

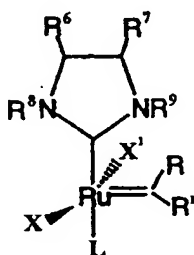
ここで、R¹⁰、R¹¹及びR¹²は、それぞれ独立して、水素、C₁~C₁₀アルキル、C₁~C₁₀アルコキシ、アリール、又は、ヒドロキシル、チオール、チオエーテル、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、

ニトロ、カルボン酸、ジスルフィド、カーボネート、イソシアネート、カルボジイミド、カルボアルコキシ、カーバメート、及びハロゲンからなるグループから選択される官能基である請求項4に記載の化合物。

【請求項11】 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} は、それぞれ独立して、水素、メチル、又はイソプロピルである請求項10に記載の化合物。

【請求項12】

【化3】



の化学式を有する化合物において、

X及び X^1 は、それぞれクロライドであり、

Lは、 $-P$ （シクロヘキシル）₃、 $-P$ （シクロペンチル）₃、 $-P$ （イソプロピル）₃、及び $-P$ （フェニル）₃からなるグループから選択され、

Rは水素であり、

R^1 は、フェニル又はビニルであり、 $C_1 \sim C_5$ アルキル、 $C_1 \sim C_5$ アルコキシ、フェニル、及びヒドロキシル、チオール、チオエーテル、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、ニトロ、カルボン酸、ジスルフィド、カーボネート、イソシアネート、カルボジイミド、カルボアルコキシ、カーバメート、及びハロゲンからなるグループから選択される官能基からなるグループから選択される1つ以上の部分により随意に置換され、

R^6 及び R^7 は、それぞれ独立して、水素、フェニルであり、或いは、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ、アリール、及びヒドロキシル、チオール、チオエーテル、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、ニトロ、カルボン酸、ジスルフィド、カーボネート、イソシアネート、カルボジイミド、カルボアルコキシ、カーバメート、及びハロゲンからなるグループ

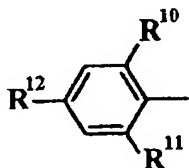
から選択される官能基からなるグループから選択される1つ以上の部分により随意に置換された、シクロアルキル、又はアリールを一体となって形成し、

R^8 及び R^9 は、それぞれ独立して、 $C_1 \sim C_5$ アルキル、 $C_1 \sim C_5$ アルコキシ、アリール、及びヒドロキシル、チオール、チオエーテル、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、ニトロ、カルボン酸、ジスルフィド、カーボネート、イソシアネート、カルボジイミド、カルボアルコキシ、カーバメート、及びハロゲンからなるグループから選択される官能基により随意に置換された $C_1 \sim C_{10}$ アルキル又はアリールである化合物。

【請求項13】 R^8 及び R^9 は、それぞれ独立して、 $C_1 \sim C_5$ アルキル、 $C_1 \sim C_5$ アルコキシ、又はハロゲンにより随意に置換されたシクロアルキル、又はフェニルである請求項12に記載の化合物。

【請求項14】 R^8 及び R^9 は、それぞれ独立して、

【化4】



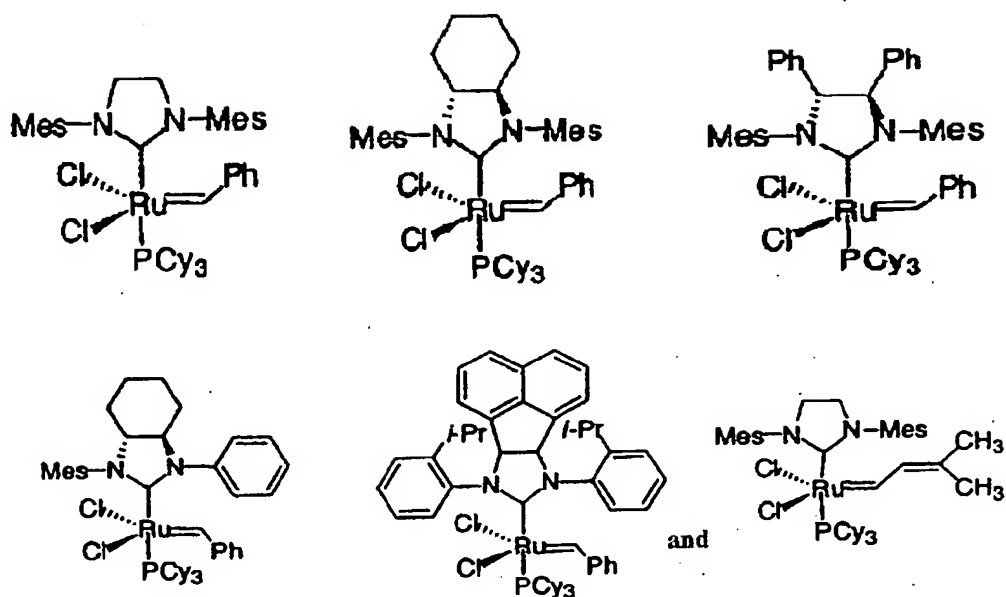
の化学式を有し、

ここで、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} は、それぞれ独立して、水素、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ、アリール、又は、ヒドロキシル、チオール、チオエーテル、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、ニトロ、カルボン酸、ジスルフィド、カーボネート、イソシアネート、カルボジイミド、カルボアルコキシ、カーバメート、及びハロゲンから選択される官能基である請求項12に記載の化合物。

【請求項15】 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} は、同一であり、それぞれメチルである請求項14に記載の化合物。

【請求項16】

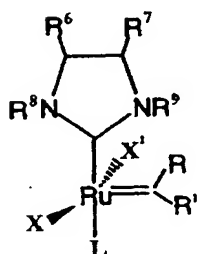
【化5】



からなるグループから選択される請求項12に記載の化合物。

【請求項17】

【化6】



の化学式を有する化合物において、

X及びX'は、それぞれクロライドであり、

Lは、-P(シクロヘキシル)₃、-P(シクロペンチル)₃、-P(イソプロピル)₃、及び-P(フェニル)₃からなるグループから選択され、

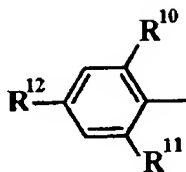
Rは水素であり、

R'はフェニル、又は-C=C(CH₃)₂であり、

R⁶及びR⁷は、それぞれ独立して、水素、又はフェニルであるか、或いは一体となってシクロペンチル、又はシクロヘキシルを形成し、

R^8 及び R^9 は、それぞれ独立して、

【化7】

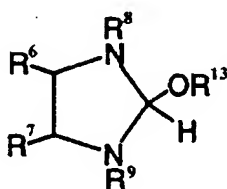


の化学式を有し、

ここで、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} は、それぞれ独立して、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ヒドロキシル、及びハロゲンである化合物。

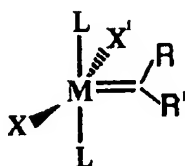
【請求項18】

【化8】



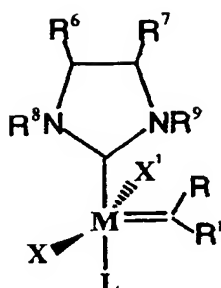
を、

【化9】



と接触させることを含む、

【化10】



の化学式を有する化合物の製造方法において、

Mはルテニウム又はオスミウムであり、

X及びX¹は、それぞれ独立してアニオン配位子であり、

Lは、中性電子供与基であり、

R、R¹、R⁶、R⁷、R⁸、及びR⁹は、それぞれ独立して、水素、又はC₁～C₂₀アルキル、C₂～C₂₀アルケニル、C₂～C₂₀アルキニル、アリール、C₁～C₂₀カルボキシレート、C₁～C₂₀アルコキシ、C₂～C₂₀アルケニルオキシ、C₂～C₂₀アルキニルオキシ、アリールオキシ、C₂～C₂₀アルコキシカルボニル、C₁～C₂₀アルキルチオール、アリールチオール、C₁～C₂₀アルキルスルホニル、及びC₁～C₂₀アルキルスルフィニルからなるグループから選択された置換基であり、該置換基は、C₁～C₁₀アルキル、C₁～C₁₀アルコキシ、アリール、及びヒドロキシル、チオール、チオエーテル、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、ニトロ、カルボン酸、ジスルフィド、カーボネート、イソシアネート、カルボジイミド、カルボアルコキシ、カーバメート、及びハロゲンから選択される官能基からなるグループから選択される1つ以上の部分により随意に置換され、

R¹³は、C₁～C₁₀アルキル、又はアリールである製造方法。

【請求項19】 Mはルテニウムであり、

X及びX¹はそれぞれクロライドであり、

Lは、-P(シクロヘキシル)₃、-P(シクロペンチル)₃、-P(イソプロピル)₃、及び-P(フェニル)₃からなるグループから選択され、

Rは水素であり、

R¹はフェニル、又は-C=C(CH₃)₂であり、

R^6 及び R^7 は、それぞれ独立して、水素、又はフェニルであるか、或いは一体となってシクロペンチル、又はシクロヘキシルを形成し、

R^8 及び R^9 は、それぞれ独立して、置換されているか、置換されていないアリアルである請求項18に記載の方法。

【請求項20】 R^{13} が t -ブチルである請求項19に記載の方法。

【請求項21】 Mはルテニウムであり、

X及び X^1 はそれぞれクロライドであり、

Lは、 $-P$ (シクロヘキシル)₃、 $-P$ (シクロペンチル)₃、 $-P$ (イソプロピル)₃、及び $-P$ (フェニル)₃からなるグループから選択され、

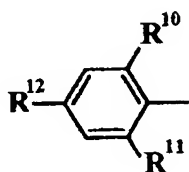
Rは水素であり、

R^1 はフェニル、又は $-C=C(CH_3)_2$ であり、

R^6 及び R^7 は、一体となってシクロアルキル基を形成し、

R^8 及び R^9 は、同一であり、それぞれ

【化11】

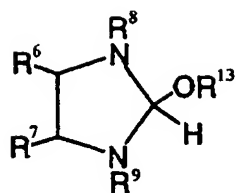


の化学式を有し、

ここで、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} は、それぞれ独立して、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ヒドロキシル、及びハロゲンである請求項18に記載の方法。

【請求項22】

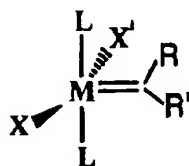
【化12】



が光学活性である請求項21に記載の方法。

【請求項23】

【化13】



の化学式を有する化合物をイミダゾリジンと接触させることにより該イミダゾリジンがL配位子のうちの1つを交換することを含むメタセシス触媒の製造方法において、

Mはルテニウム又はオスミウムであり、

X及びX'は、それぞれ独立してアニオン配位子であり、

Lは、中性電子供与基であり、

R及びR'は、それぞれ独立して、水素、又はC₁～C₂₀アルキル、C₂～C₂₀アルケニル、C₂～C₂₀アルキニル、アリール、C₁～C₂₀カルボキシレート、C₁～C₂₀アルコキシ、C₂～C₂₀アルケニルオキシ、C₂～C₂₀アルキニルオキシ、アリールオキシ、C₂～C₂₀アルコキシカルボニル、C₁～C₂₀アルキルチオール、アリールチオール、C₁～C₂₀アルキルスルホニル、及びC₁～C₂₀アルキルスフィニルからなるグループから選択された置換基であり、該置換基は、C₁～C₁₀アルキル、C₁～C₁₀アルコキシ、アリール、及びヒドロキシル、チオール、チオエーテル、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、ニトロ、カルボン酸、ジスルフィド、カーボネート、イソシアネート、カルボジイミド、カルボアルコキシ、カーバメート、及びハロゲンから選択さ

れる官能基からなるグループから選択される1つ以上の部分により随意に置換されている製造方法。

【請求項24】 第2ジアミンをテトラフルオロホウ酸アンモニウムと接触させてイミダゾリウム塩を形成し、

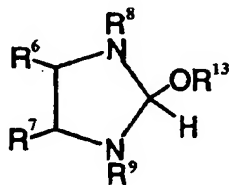
前記イミダゾリウム塩をアルキルオキシドと接触させてイミダゾリジンを形成することにより、前記イミダゾリジンが形成される請求項23に記載の方法。

【請求項25】 ジケトンを実アミンと接触させてジイミンを形成し、該ジイミンを水素化することにより第2ジアミンを形成することにより、前記第2ジアミンが形成される請求項24に記載の方法。

【請求項26】 前記アルキルオキシドがt-ブトキシドである請求項24に記載の方法。

【請求項27】 前記イミダゾリジンは、

【化14】



の化学式を有し、

ここで、 R^6 、 R^7 、 R^8 、及び R^9 は、それぞれ独立して、水素、又は $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルキニル、アリール、 $C_1 \sim C_{20}$ カルボキシレート、 $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニルオキシ、 $C_2 \sim C_{20}$ アルキニルオキシ、アリールオキシ、 $C_2 \sim C_{20}$ アルコキシカルボニル、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルチオール、アリールチオール、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルスルホニル、及び $C_1 \sim C_{20}$ アルキルスルフィニルからなるグループから選択された置換基であり、該置換基は、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ、アリール、及びヒドロキシル、チオール、チオエーテル、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、ニトロ、カルボン酸、ジスルフィド、カーボネート、イソシアネート、カルボジイミド、カルボアルコキシ、カーバメート、及

びハロゲンから選択される官能基からなるグループから選択される1つ以上の部分により随意に置換され、

R^{13} は、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、又はアリールである請求項24に記載の方法。

【請求項28】 Mはルテニウムであり、

X及び X^1 は、それぞれクロライドであり、

Lは、 $-P$ (シクロヘキシル)₃、 $-P$ (シクロペンチル)₃、 $-P$ (イソプロピル)₃、及び $-P$ (フェニル)₃からなるグループから選択され、

Rは水素であり、

R^1 は、フェニル又はビニルであり、 $C_1 \sim C_5$ アルキル、 $C_1 \sim C_5$ アルコキシ、フェニル、及びヒドロキシル、チオール、チオエーテル、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、ニトロ、カルボン酸、ジスルフィド、カーボネート、イソシアネート、カルボジイミド、カルボアルコキシ、カーバメート、及びハロゲンからなるグループから選択される官能基からなるグループから選択される1つ以上の部分により随意に置換されている請求項27に記載の方法。

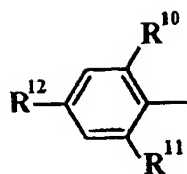
【請求項29】 R^1 はフェニル、又は $-C=C(CH_3)_2$ であり、 R^{13} は t -ブトキシドである請求項28に記載の方法。

【請求項30】 R^6 及び R^7 は、それぞれ独立して、水素、フェニルであり、或いは、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ、アリール、及びヒドロキシル、チオール、チオエーテル、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、ニトロ、カルボン酸、ジスルフィド、カーボネート、イソシアネート、カルボジイミド、カルボアルコキシ、カーバメート、及びハロゲンからなるグループから選択される官能基からなるグループから選択される1つ以上の部分により随意に置換される、シクロアルキル、又はアリールを一体となって形成し、

R^8 及び R^9 は、それぞれ独立して、置換されているアリール、又は置換されていないアリールのいずれか一方である請求項28に記載の方法。

【請求項31】 R^8 及び R^9 は、それぞれ独立して、

【化15】

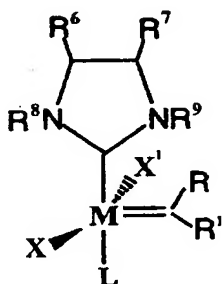


の化学式を有し、

ここで、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} は、それぞれ独立して、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ヒドロキシル、及びハロゲンである請求項30に記載の方法。

【請求項32】 オレフィンを、

【化16】



の化学式を有する化合物と接触させることを含む、メタセシス反応の実行方法において、

Mはルテニウム又はオスミウムであり、

X及び X^1 は、それぞれ独立してアニオン配位子であり、

Lは、中性電子供与基であり、

R、 R^1 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、及び R^9 は、それぞれ独立して、水素、又は $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルキニル、アリール、 $C_1 \sim C_{20}$ カルボキシレート、 $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニルオキシ、 $C_2 \sim C_{20}$ アルキニルオキシ、アリールオキシ、 $C_2 \sim C_{20}$ アルコキシカルボニル、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルチオール、アリールチオール、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルスルホニル、及び $C_1 \sim C_{20}$ アルキルスフィニルからなるグループから選択された置換基であり、該置換基は、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ、アリール、及び

ヒドロキシル、チオール、チオエーテル、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、ニトロ、カルボン酸、ジスルフィド、カーボネート、イソシアネート、カルボジイミド、カルボアルコキシ、カーバメート、及びハロゲンから選択される官能基からなるグループから選択される1つ以上の部分により随意に置換されている方法。

【請求項3.3】 Mはルテニウムであり、

X及びX²は、それぞれクロライドであり、

Lは、-P（シクロヘキシル）₃、-P（シクロペンチル）₃、-P（イソプロピル）₃、及び-P（フェニル）₃からなるグループから選択され、

Rは水素であり、

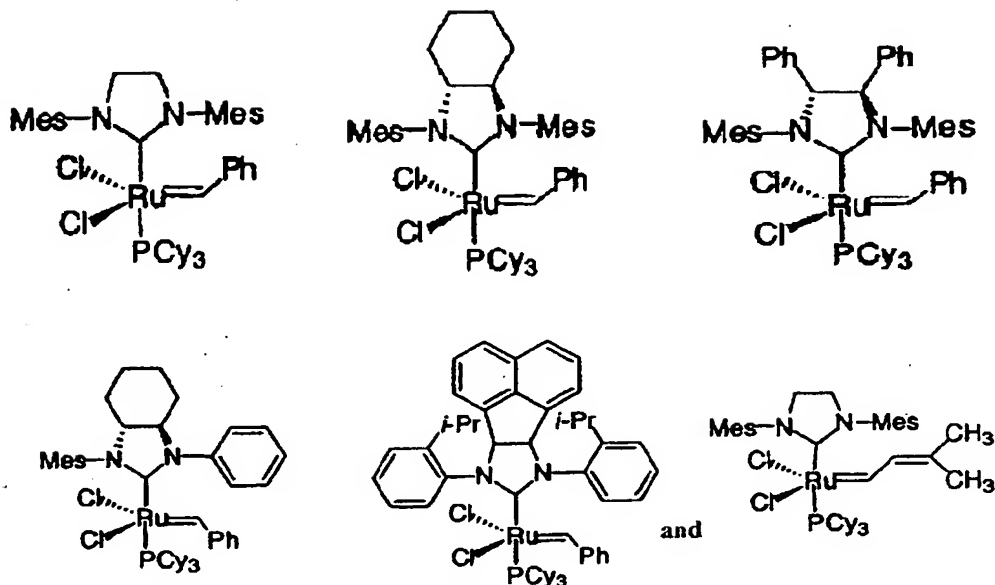
R¹は、フェニル又はビニルであり、C₁~C₃アルキル、C₁~C₃アルコキシ、フェニル、及びヒドロキシル、チオール、チオエーテル、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、ニトロ、カルボン酸、ジスルフィド、カーボネート、イソシアネート、カルボジイミド、カルボアルコキシ、カーバメート、及びハロゲンからなるグループから選択される官能基からなるグループから選択される1つ以上の部分により随意に置換され、

R⁶及びR⁷は、それぞれ独立して、水素、フェニルであり、或いは、C₁~C₁₀アルキル、C₁~C₁₀アルコキシ、アリール、及びヒドロキシル、チオール、チオエーテル、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、ニトロ、カルボン酸、ジスルフィド、カーボネート、イソシアネート、カルボジイミド、カルボアルコキシ、カーバメート、及びハロゲンからなるグループから選択される官能基からなるグループから選択される1つ以上の部分により随意に置換される、シクロアルキル、又はアリールを一体となって形成し、

R⁸及びR⁹は、それぞれ独立して、C₁~C₃アルキル、C₁~C₃アルコキシ、アリール、及びヒドロキシル、チオール、チオエーテル、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、ニトロ、カルボン酸、ジスルフィド、カーボネート、イソシアネート、カルボジイミド、カルボアルコキシ、カーバメート、及びハロゲンからなるグループから選択される官能基により随意に置換されたC₁~C₁₀アルキル又はアリールである請求項3.2に記載の方法。

【請求項34】 前記化合物は、

【化17】



からなるグループから選択される請求項32に記載の方法。

【請求項35】 前記オレフィン₁は環状オレフィンである請求項33に記載の方法。

【請求項36】 前記オレフィン₁は環状、又は非環状である請求項32に記載の方法。

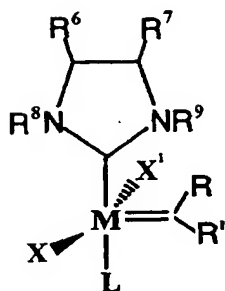
【請求項37】 前記オレフィン₁は少なくとも1つの電子求引基を有する請求項32に記載の方法。

【請求項38】 前記電子求引基は、エステル、アルデヒド、ケトン、及びホスホネートからなるグループから選択される請求項37に記載の方法。

【請求項39】 L、R、R¹、X、及びX¹からなるグループから選択される少なくとも1つの部分は、2座、又は多座配位子群を形成するべく、L、R、R¹、X、及びX¹からなるグループから選択される他の少なくとも1つの部分と結合している請求項1に記載の化合物。

【請求項40】 (a) 化学式

【化44】



を有する化合物にであって、

MはRu又はOsであり、

X及びX¹はそれぞれ独立してアニオン配位子であり、

Lは、中性電子供与基であり、

R、R¹、R⁶、R⁷、R⁸、及びR⁹は、それぞれ独立して、水素、又はC₁～C₂₀アルキル、C₂～C₂₀アルケニル、C₂～C₂₀アルキニル、アリール、C₁～C₂₀カルボキシレート、C₁～C₂₀アルコキシ、C₂～C₂₀アルケニルオキシ、C₂～C₂₀アルキニルオキシ、アリールオキシ、C₂～C₂₀アルコキシカルボニル、C₁～C₂₀アルキルチオール、アリールチオール、C₁～C₂₀アルキルスルホニル、及びC₁～C₂₀アルキルスルフィニルからなるグループから選択された置換基であり、該置換基は、C₁～C₁₀アルキル、C₁～C₁₀アルコキシ、アリール、及びヒドロキシル、チオール、チオエーテル、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、ニトロ、カルボン酸、ジスルフィド、カーボネート、イソシアネート、カルボジイミド、カルボアルコキシ、カーバメート、及びハロゲンから選択される官能基からなるグループから選択される1つ以上の部分により随意に置換されている化合物と、

(b) 不飽和カルボニル化合物とからなる複合物。

【請求項41】 前記カルボニル化合物は共役されている請求項40に記載の複合物。

【請求項42】 (b) は、ケトン、アルデヒド、アミン、及びカルボン酸からなるグループから選択される請求項40に記載の複合物。

【請求項43】 (b) はアクリレートである請求項40に記載の複合物。

【請求項44】 (b) はメチルメタクリレートである請求項40に記載の

複合物。

【請求項45】 MはRuであり、X及びX¹はそれぞれClであり、Lは化学式PR³R⁴R⁵を有するホスフィンであり、R³、R⁴、及びR⁵は、それぞれ独立してアリール、C₁～C₁₀アルキル、又はシクロアルキルであり、Rは水素であり、R¹は置換されているか、或いは置換されていないフェニル又はビニルであり、前記不飽和カルボニル化合物はアクリレートである請求項40に記載の複合物。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Int. Application No.
PCT/US 00/14048

 A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C07D233/02, C07D235/02, B01J31/22

 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC¹

B. FIELDS SEARCHED

 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07D, B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 131, no. 21, 22 November 1999 Columbus, Ohio, US; abstract no. 285987k, SCHOLL, M. et al.: 'Synthesis and Activity of a New Generation of Ruthenium-Based Olefin Metathesis Catalysts Coordinated with 1,3-Dimesityl-4,5- -dihydroimidazol-2-ylidene Ligands' column 1: & Org. Lett., vol. 1, no. 6, 1999, pages 953-956, abstract.	1-35

☒ Further documents are listed in the continuation of box C

☒ Patent family members are listed in annex

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not

considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international

filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or

which is cited to establish the publication date of another

citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or

other means

"P" document published prior to the international filing date but

later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date

or priority date and not in conflict with the application but

cited to understand the principle or theory underlying the

invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention

cannot be considered novel or cannot be considered to

involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention

cannot be considered to involve an inventive step when the

document is combined with one or more other such documents,

such combination being obvious to a person skilled in the art.

"A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 August 2000

Date of mailing of the international search report

24.01.2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.O. Box 5818 Patentons 2

NL - 2280 HV Rijswijk

Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl,

Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

MÜLLER

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

- 2 -

PCT/US 00/14048

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 131, no. 22, 29 November 1999 Columbus, Ohio, US; abstract no. 299544a, WESKAMP, T.: 'Highly active ruthenium catalysts for olefin metathesis: the synergy of N-Heterocyclic carbenes and coordinatively labile ligands' page 567; column 1; & Angew. Chem., Int. Ed., vol. 38, no. 16, 1999, pages 2416-2419, abstract.	1-35
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 130, no. 4, 25 January 1999 Columbus, Ohio, US; abstract no. 38522n, WESKAMP, T. et al.: 'A novel class of ruthenium catalysts for olefin metathesis' page 709; column 2; & Angew. Chem., Int. Ed., vol. 37, no. 18, 1998, pages 2490-2493, abstract.	1-35
A	US 5831108 A (GRUBBS et al.) 03 November 1998, the whole document.	1-35

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	識別記号	F I	キーワード (参考)
C 08 G 61/00		C 08 G 61/00	
// C 07 B 61/00	3 0 0	C 07 B 61/00	3 0 0

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, I T, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, K E, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, C H, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, K G, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, S D, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW

(72)発明者 ショール、マティアス
 アメリカ合衆国 02140 マサチューセッ
 ツ州 ケンブリッジ マサチューセッツ
 アベニュー 1770 ナンバー255

Fターム(参考) 4G069 AA06 BA27A BA27B BC70A
 BC70B BC73A BE13A BE13B
 BE21A BE25A BE26A BE26B
 BE31A BE33A BE33B BE36A
 BE36B BE37A BE37B BE38A
 BE38B CB25 CB35 CB38
 DA02 FA01
 4H006 AA02 AC29 BA22 BA23 BA47
 BJ20
 4H039 CA40 CE90 CL00
 4H050 AA01 AB40 WB11 WB17 WB21
 4J032 CA02 CA22 CA24 CA27 CA28
 CA34 CA38 CD02 CE03 CE05